

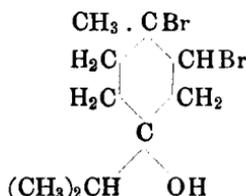
## 535. O. Wallach: Ueber Pinol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut d. Universität Göttingen.]

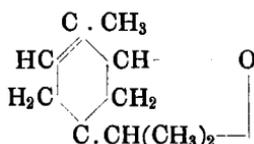
(Eingeg. am 28. October; mitg. in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Bezüglich des Pinols,  $C_{10}H_{16}O$ , welches ich zuerst unter dem Einfluss oxydirender Agentien aus Pinen erhielt <sup>1)</sup>, habe ich gleich bei meinen ersten Untersuchungen festgestellt, dass die Anordnung der zehn Kohlenstoffatome dieselbe sein müsse, wie im gewöhnlichen Cymol, dass aber im Benzolring und zwar an dem die Methyl-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom eine Aethylenbindung stehe. Ich folgerte das aus dem allgemeinen Verhalten des Pinols und aus der Bildung der bei der Oxydation des Pinols und seiner Derivate von mir beobachteten Spaltungsproducte, unter denen sich neben Oxalsäure namentlich Terebinsäure und Terpenylsäure fanden <sup>2)</sup>. Unsicher blieb bei den ersten Versuchen die Stellung, welche dem Sauerstoffatom im Pinol zuzuweisen sei. Nur dass man es mit einem Oxyd zu thun habe, war auch gleich unzweifelhaft dargethan worden <sup>3)</sup>. Einen sehr erheblichen Fortschritt für die Erkenntniss der Constitution des Pinols bildete dann meine Beobachtung, dass die Verbindung verhältnissmässig sehr glatt aus Terpeneolbibromid zu gewinnen sei <sup>4)</sup>. Mit einer Sicherstellung der Formel des Terpeneols musste sich nun die Formel für Pinol von selbst ergeben, um so mehr, als mir auch die Rückverwandlung von Pinol in Terpeneol geglückt war.

Zur Zeit dieser letzterwähnten Arbeit über Pinol musste die Formel:



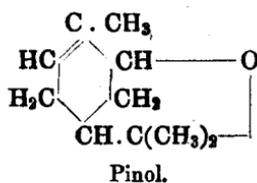
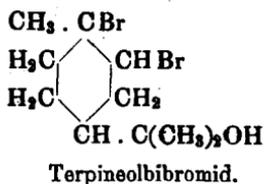
für Terpeneolbibromid noch als die wahrscheinlichste gelten. Dann war wie s. Z. entwickelt wurde, für Pinol folgende Formel anzunehmen:



Diese Formel war indess, wie ich sofort hervorgehoben habe <sup>5)</sup>, nicht in Einklang zu bringen mit den Resultaten der Oxydation.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 252.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 253, 259; 259, 317.<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 253, 256.<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 281, 161.<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 281, 166.

Daher wurde es besonders nöthig, die Berechtigung der bis dahin angenommenen Terpeneformel nochmals zu prüfen. Die Abbauprodukte, welche das Terpeneol selbst giebt, wurden genau untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung machten es wahrscheinlich, dass man die Stellung des Hydroxyls im Terpeneol in die Seitenkette verlegen müsse. Mit einer solchen Annahme wechselt aber auch selbstverständlich die Stellung, welche man dem Sauerstoffatom im Pinol zu geben hat. Man kommt zu einer Auffassung, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Das Verhalten des Pinols bei der Oxydation lässt sich mit dieser Formel gut deuten, wie auch G. Wagner schon hervorgehoben hat<sup>1)</sup>. Das genügt aber weitaus nicht als Beweis für ihre Richtigkeit. Auch bei der anderen Stellung des Sauerstoffatoms, welche ich im Anfang der Untersuchung interimistisch annahm<sup>2)</sup>, liess sich die Entstehung der beobachteten Oxydationsprodukte befriedigend erklären. Die Frage ist, ob alle übrigen bezüglich des Pinols ermittelten Thatsachen sich besser mit Hilfe dieser als mit anderen etwa in Betracht kommenden Formeln verstehen lassen.

Bevor ich auf die merkwürdigen Umwandlungsprodukte eingehe, deren Bildung aus Pinol ich letzthin kennen lehrte<sup>3)</sup>, möchte ich bei den bezüglich der Oxydation gemachten Erfahrungen noch einen Augenblick verweilen.

Ich habe früher angegeben, dass Pinol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , bei der Oxydation mit (nicht grade sehr verdünnten) Kaliumpermanganatlösungen vorzugsweise Terebinsäure liefert, Pinolglycol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{OH})_2$ , [Schmp. 125°] unter genau gleichen Bedingungen aber fast ausschliesslich Terpenylsäure. Hr. Kerr hat diese Versuche auf meine Veranlassung wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Dass unter denselben Bedingungen eine Substanz, welche eine Aethylenbindung enthält und etwas anders oxydirt werden kann, als wenn die Aethylenbindung durch Anlagerung von zwei Hydroxylen aufgehoben ist, ist also unzweifelhaft. Natürlich wird das nicht unter allen Bedingungen der Fall sein können, und namentlich nicht, wenn man nach der Wagner'schen Methode oxydirt. Es ist daher wohl natürlich,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1652.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 253, 259.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 281, 147.

dass Hr. Wagner, als er — wie er sagt <sup>1)</sup> zur »Aufklärung« meiner eben erwähnten Angaben (!) — über die Oxydationsproducte des Pinols zu arbeiten begann und unter ganz anderen Bedingungen, nämlich in sehr verdünnter kalter Lösung, Pinol oxydirte, dabei zunächst Pinolglycol erhielt.

Sehr interessant ist aber die Thatsache, die Hr. Wagner schon beobachtete, dass nämlich sein Glycol von dem früher von mir beschriebenen in den Eigenschaften abweicht. Hr. Wagner glaubt das dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass er ein (wie er meint, vielleicht stereoisomeres) Pinol aus anderer Quelle untersuchte, wie ich. Ich habe daher Hrn. Kerr veranlasst, die Versuche mit demselben Pinol (nach meiner Methode aus Terpeneol dargestellt) zu wiederholen. Pinol wurde durch das Bibromid hindurch hydroxyliert und durch Oxydation nach Wagner. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Glycole zeigten in der That merklich verschiedene Eigenschaften. Das durch Oxydation erhaltene Glycol schmolz 4° höher als das andere, bei 125° schmelzende. Aus Essigäther krystallisirten nach Hrn. Kerr's Beobachtungen beide monoklin, aber in Krystallen von verschiedener Ausbildung und verschiedenem optischen Verhalten.

Noch auffallender war aber, dass das Glycol aus Bibromid sich durch Bromphosphor leicht wieder in das krystallisirte Bromid zurückverwandeln liess, während das durch Oxydation gewonnene Glycol unter denselben Bedingungen nur ein syrpförmiges Bromid lieferte.

Die Beziehungen, in welchen die beiden Glycole zu einander stehen, bedürfen also allerdings noch einer näheren Aufklärung.

Ich wende mich nun zu einer anderen Gruppe von Reactionen, die ich in einer gemeinschaftlich mit Hrn. W. Stiehl ausgeführten Arbeit verfolgt habe.

Wie erinnerlich entsteht durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinolbibromid,  $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$ , das Tribromid,  $C_{10}H_{17}OBr_3$  <sup>2)</sup>. Letztere Verbindung gab mir bei der Reduction in saurerer Lösung ein Keton,  $C_{10}H_{16}O$ , von sehr auffallenden Eigenschaften. Gleichzeitig entstand ein Alkohol,  $C_{10}H_{18}O$ . Durch fractionirte Destillation waren beide Verbindungen schlecht vollkommen zu trennen <sup>3)</sup>. Die von dem Keton ausgeführten Analysen hatten daher nicht ganz scharf gestimmt. Wir waren nun zunächst bemüht, das Keton in absolut reinem Zustand zu gewinnen. Dazu hat sich als sehr geeignet das Semicarbazon erwiesen, denn diese bei 158° schmelzende Verbindung bildet sich leicht, ist bequem zu reinigen und lässt sich gut spalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1644.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 154.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 281, 156.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{19}N_3O$ .

Procente: C 63.10, H 9.16 N 20.13.

Gef. » » 62.97, 63.22, » 9.50, 9.20, » 20.29.

Das aus dem Semicarbazon regenerirte Keton siedete bei 214 bis 217°.  $d = 0.916$ ,  $n_D = 1.46603$  bei 20°.

M ber. für  $C_{10}H_{16}O$  = 45.82. Gef. 45.95.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}O$ .

Procente: C 78.91, H 10.60.

Gef. » » 78.72, 78.81, » 10.76, 10.73.

Die Eigenschaften weichen von den früher ermittelten also nicht ab. Insbesondere trat bei der ganz alkoholfreien Verbindung der amyliacetat-ähnliche Geruch sehr hervor.

Aus dem reinen Keton ist dann nochmals der linaloolartig riechende Alkohol,  $C_{10}H_{18}O$  bereitet. Siedepunkt 108° bei 15 mm.  $d = 0.913$ ,  $n_D = 1.47292$  bei 18°.

M ber. für  $C_{10}H_{18}O$  = 47.15. Gef. 47.31.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O$ .

Procente: C 77.89, H 11.71.

Gef. » » 77.70, 77.71, 77.66, » 11.89, 11.88, 11.93.

Das aus dem Keton dargestellte Oxim ist flüssig und siedet bei 15 mm bei 150°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{16}NOH$ .

Procente: C 71.80, H 10.24.

Gef. » » 71.86, 71.64, » 10.26, 10.45.

Das Oxim wurde zu der Base  $C_{10}H_{17}NH_2$  reducirt und diese durch das Chlorhydrat in das Carbamid  $C_{10}H_{17}NHCONH_2$  verwandelt, welches bei 186° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 67.25, H 10.27, N 14.30.

Gef. » » 67.02, 66.91, » 10.37, 10.47, » 14.43.

Alle früheren Ermittlungen sind durch die erneuten Versuche also vollkommen bestätigt, insbesondere, dass man es in der Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  mit einem Keton mit nur einer Aethylenverbindung<sup>1)</sup> zu thun hat, das aber seinen gesammten Eigenschaften nach viel mehr den von mir entdeckten ungesättigten Fettketonen (dem Methylheptonon (Methylhexylenketon) und dem Methylheptylenketon) ähnelt, als den Verbindungen der Carvon- oder Menthonreihe. Dass das neue Keton jedoch kaum in dieselbe Reihe gehören kann, wie die letzterwähnten Fettketone, habe ich neulich schon hervorgehoben<sup>1)</sup> und werde das bei anderer Gelegenheit noch näher begründen. Ebenso wenig kann wohl die Formel in Betracht kommen, die Tiemann und Semmler neulich aufgestellt haben<sup>2)</sup>, als sie sich zu einer Aussprache über

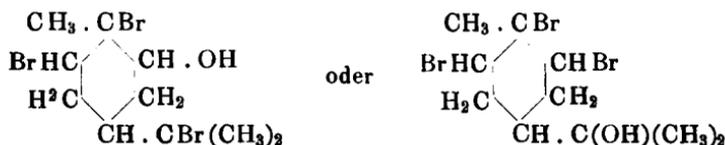
<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 281, 160.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2136.

die Verbindung veranlasst sahen. Vorläufig bin ich der Ansicht, dass man es mit einem Keton zu thun hat, welches das Sauerstoffatom (vielleicht auch die Aethylenbindung) in der Seitenkette eines kohlenstoffarmen Ringes enthält. Ob das zutrifft, darüber werden erst weitere Versuche mit dem Keton und dem zugehörigen Alkohol entscheiden können. Ueber diesbezüglich hier ausgeführte Versuche gedenke ich später zu berichten.

Einstweilen möchte ich einiger Versuche gedenken, mit deren Weiterführung Hr. Stiehl gleichfalls noch beschäftigt ist und welche unternommen wurden, um über die Natur des Pinoltribromids Aufklärung zu erhalten.

Wie s. Z. entwickelt wurde<sup>1)</sup>, lag es am nächsten, das Pinoltribromid als ein Tribromoxycymol zu betrachten, welches durch Sprengung der Sauerstoffbindung durch Bromwasserstoff zu Stande kam. Mit Zugrundelegung der jetzt zur Discussion stehenden Pinolformel hätte man dann zwischen folgenden beiden Formeln für das Tribromid zu wählen:



Aus solchen Verbindungen würde man bei der Reduction doch aber immer einen Alkohol (aus der durch Formel I repräsentirten allenfalls auch ein Keton) der Terpenreihe zu erwarten haben. Namentlich spricht auch gegen diese Formeln, dass es bisher nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder Bromphosphor auf das Tribromid ein Tetrabromid zu erzielen.

Die in der oben angenommenen Pinolformel gegen früher etwas veränderte Bindung der Sauerstoffatoms bietet also zunächst keinerlei Erleichterung für das Verständniss der zuletzt besprochenen Erscheinungen. Wir haben, um die Zulässigkeit der früher von mir versuchten Erklärung der Vorgänge<sup>2)</sup> zu prüfen, unseren Versuchen daher noch eine etwas andere Richtung gegeben.

Pinoltribromid wurde, zunächst in der Kälte, bei Gegenwart von Eisessig mit Silberacetat behandelt. Dabei entsteht ein Dibromid, dessen Analyse auf die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  führt. Wird dieses Dibromid, oder das Tribromid direct, mit Silberacetat in der Wärme behandelt, so resultirt ein bromfreies Acetat in Form eines dicken, fruchtähnlich riechenden Oels, welches beim Erwärmen mit Alkali ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel giebt, das sich mit Semicarbazidlösung umsetzt. Das entstehende Semicarbazon schmilzt bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 164.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 165.

177—178° und ist völlig verschieden von dem des nach Amylacetat riechenden Ketons. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet es sich schwer. Das entstehende Spaltungsproduct verharzt dabei zum Theil. Wird es mit Wasserdampf behandelt, so führt dieser ein eigenthümlich riechendes Oel mit, aus dem sich Krystalle absetzen, deren nähere Untersuchung noch aussteht. Wir hoffen, dass diese neuen Reactionen uns einen weiteren Schlüssel zur Aufklärung der Verhältnisse in die Hand geben werden und behalten uns überhaupt die Fortsetzung unserer Arbeiten vor.

Besondere Versuche sollen auch noch angestellt werden, um etwaige Beziehungen des Pinolhydrats zu den jetzt bekannt gewordenen neuen Verbindungen zu finden. Was letztere Substanz anbelangt, so ist auf Grund ihrer gleichzeitigen Bildung aus Terpeneolbromid neben Pinol<sup>1)</sup> auch eine veränderte Auffassung möglich geworden, beziehungsweise sieht man die Möglichkeit zweier isomerer Pinolhydrate, von denen das eine eine gesättigte, das andere eine ungesättigte Verbindung ist. Unmittelbar nach Fertigstellung meiner letzten Mittheilung über Pinol ist die schon mehrfach erwähnte Arbeit von G. Wagner erschienen<sup>2)</sup>, in welcher die Ueberführung von 0.7 g des nach Sobrero's Methode dargestellten Pinolhydrats (also des eigentlichen Sobrerols) in einen vieratomigen Alkohol beschrieben wird, eine Reaction, durch welche die ungesättigte Natur dieser Verbindung ziemlich sichergestellt wäre. Es wird nun zu prüfen sein, wie sich das aus Terpeneol zu gewinnende Pinolhydrat verhält.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1648. Da ich damals auf die Publication von G. Wagner nicht mehr eingehen konnte, so möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um folgende Berichtigungen einzuschalten. Hr. Wagner beklagt sich mit Unrecht darüber (S. 1647), dass ich eine frühere Notiz von ihm über die (vermuthliche) Bildung eines Pinolhydrats »zu erwähnen nicht für nöthig gefunden hätte«. Diese Erwähnung mit genauer Literaturangabe und z. Th. wörtlicher Wiedergabe dessen, was Hr. Wagner über den Gegenstand gesagt hat, hätte er nun leicht Ann. d. Chem. 268, 215 finden können. Ferner ist es ein Irrthum, wenn Hr. Wagner glaubt (diese Berichte 27, 1647), dass er die von Sobrero bei der Oxydation des Terpentinsöls mit freiem Sauerstoff gewonnene Verbindung durch seine 1888 erschienene Notiz »der Vergessenheit entrissen habe«. Schon in der ersten, 1883 erschienenen Auflage des Beilstein (S. 1772) hat diese Verbindung Aufnahme gefunden, so dass sie der Aufmerksamkeit auch der mit der einschlägigen Litteratur weniger vertrauten Chemiker nicht entgehen konnte.