

Zunächst würde in normaler Weise durch die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid die primäre Amin- in die Senfölggruppe übergeführt werden, welche sich dann alsbald unter intramolekularer Ringschliessung mit der gegenüberliegenden Imingruppe zu einem Thioharnstoff verbindet.

Ob diese Auffassung richtig ist, wird die weitere Untersuchung lehren.

Nebenher beobachtete ich noch eine andere Substanz, welche bei ca. 195° schmilzt und dem erst beschriebenen Körper in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist.

94. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Pinonsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir dargethan, dass Pinen in eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte, von uns als Pinonsäure bezeichnete Ketonsäure übergeht, wenn man eine Emulsion des Kohlenwasserstoffs mit Wasser bei niederer Temperatur, 0—5°, mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Wir haben die Pinonsäure zunächst als ein unter 22 mm Druck bei 193—195°, unter 15 mm Druck bei 186—188° und unter Atmosphärendruck bei 310—315° siedendes, zähflüssiges, optisch actives, im 1 dm-Rohr ca. 6° nach rechts drehendes Oel erhalten, welches unter der Einwirkung von alkalischer Bromlösung nicht alsbald Bromoform abspaltet.

Die Pinonsäure wird, wenn man sie mit einer etwa 5procentigen Chromsäurelösung und der zur Bildung von Chromisulfat erforderlichen Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, zu der bei 129° schmelzenden Isoketocamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$, oxydirt. Diese liefert bei weiterer Oxydation die bei 166—167° schmelzende Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$, welche mit grösster Leichtigkeit auch bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung aus Isoketocamphersäure unter Bromoformabspaltung erhalten werden kann.

Gegen Chamäleonlösung ist Pinonsäure verhältnissmässig beständig. Wenn man aber eine wässrige, mit Kaliumpermanganat versetzte Pinonsäurelösung bei Zimmertemperatur längere Zeit sich selbst überlässt oder die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die rothe Lösung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat allmählich entfärbt. Aether entzieht der durch Verdampfen eingeengten Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ein Säuregemisch, aus welchem die von uns im Juni 1895 als Abbau-

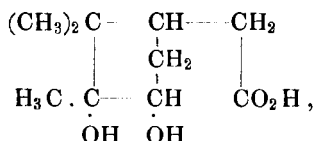
¹⁾ Diese Berichte 28, 1345.

producte des Pinens kurz beschriebenen Säuren: Oxyisocamphoronsäure, Dimethyltricarballysäure und Oxytrimethylbernsteinsäure isolirt worden sind.

Aus einer wässrigen Lösung des durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure aus Pinonsäure erhaltenen Säuregemisches fällt Kupferacetat beim Erwärmen isoketocamphersaures Kupfer, dem in der Regel nur geringe Mengen von isocamphoronsaurem Kupfer beigemengt sind. Unter gleichen Bedingungen erhält man einen Kupfersalzniederschlag von den nämlichen Eigenschaften, aus welchem durch Schwefelsäure die bei 129° schmelzende Isoketocamphersäure abgeschieden wird, auch aus dem durch Oxydation von Pinonsäure mit Kaliumpermanganat dargestellten Säuregemisch.

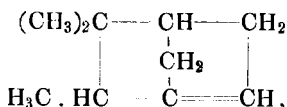
Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die so gewonnene Isoketocamphersäure näher zu charakterisiren, bezweifeln nach dem angegebenen Befunde aber nicht, dass Isoketocamphersäure bei dem Abbau der Pinonsäure auch mit Chamäleonlösung als erstes Oxydationsproduct entsteht, und dass Isocamphoronsäure, Oxyisocamphoronsäure, Dimethyltricarballysäure und Oxytrimethylbernsteinsäure Producte eines weiter fortgeschrittenen Abbaus der Pinonsäure sind.

Unter den nämlichen Bedingungen wird die α -Dioxydihydrocampholensäure:

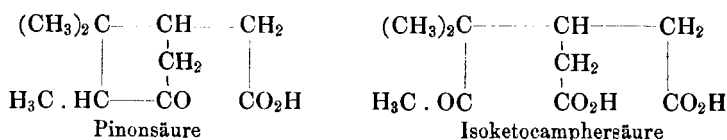


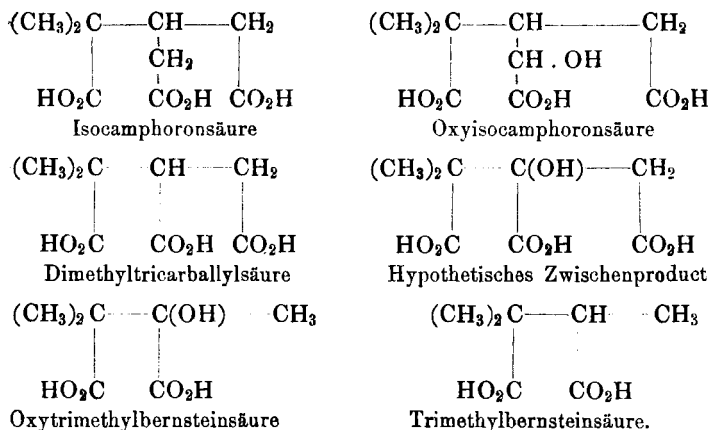
genau ebenso wie die Pinonsäure abgebaut; auch sie liefert als Oxydationsproducte zunächst Isoketocamphersäure und Isocamphoronsäure.

Aus diesen Thatsachen, sowie aus dem leicht zu bewirkenden Uebergang von Pinen in Borneol haben wir auf eine analoge Constitution einerseits der α -Dioxydihydrocampholensäure und der Pinonsäure und andererseits des Pinens und des Camphers geschlossen, für das Pinen dementsprechend die Formel:



aufgestellt und den Abbau des Pinens, wie folgt, formulirt:





Wir verweisen bezüglich der weiteren Begründung dieser Uebersicht auf unsere erste Mittheilung über Pinen¹⁾. Wir sind damit beschäftigt, die erwähnten Uebergänge schrittweise zu bewirken, um die sich aus den vorstehenden Formelbildern ergebenden Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander noch sicherer festzustellen.

Vor wenigen Wochen hat A. v. Baeyer²⁾ nachgewiesen, dass eine leicht krystallisirende, bei 103—105° schmelzende, bei derselben Temperatur wie unsere Pinonsäure siedende Ketonsäure von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ entsteht, wenn man Pinen mit Kaliumpermanganat bei etwas höherer Temperatur³⁾, wie wir sie innegehalten haben, oder bei Zimmertemperatur in angesäuerter Lösung oxydirt. Diese Thatsache ist an und für sich durchaus nicht auffällig. Wir selbst haben niemals bezweifelt, dass es schliesslich gelingen würde, die zähflüssige Pinonsäure zum Krystallisiren zu bringen.

A. v. Baeyer führt aber in seiner Veröffentlichung weiter aus, dass die krystallisirte Pinonsäure die von uns für Pinonsäure angenommene Constitution nicht haben könne, weil sie unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung unter sofortiger Bromoformabspaltung in eine zweibasische, bei 101—102° schmelzende Säure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ übergeht, welche er Pinsäure nennt, die äusserst beständig ist und ihrem chemischen Verhalten nach völlig verschieden von den von uns nachgewiesenen Abbauprodukten der Pinonsäure: der Isoketocampfersäure, der Isocamphoronsäure u. s. f. constituirt sein muss.

Aus diesem Sachverhalt glaubten wir zunächst den Schluss ziehen zu sollen⁴⁾, dass die zähflüssige nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1344.

²⁾ Diese Berichte 29, 13 u. 22.

³⁾ Siehe A. v. Baeyer, diese Berichte 29, 326.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 128.

gesetzte Ketonsäure, welche wir als Pinonsäure bezeichnet haben, keine einheitliche chemische Verbindung ist, sondern ausser der eigentlichen Pinonsäure, welche bei weiterem Abbau Isoketocampfersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure u. s. w. liefert, eine isomere Ketonsäure, nämlich die von A. v. Baeyer isolirte krystallisirte Pinonsäure von völlig verschiedener chemischer Constitution enthält.

Bei der von uns vorgenommenen experimentellen Prüfung hat sich indessen dieser Schluss in diesem Sinne als durchaus unzutreffend erwiesen.

Wir haben im Verlauf der letzten Wochen durch Aussieden aus amerikanischem und französischem Terpentinöl mehrere Kilo rechts- und linksdrehenden Pinens dargestellt. Im 1 dcm-Rohr drehte das von uns verarbeitete *d*-Pinen etwa 3° nach rechts und das von uns benutzte *l*-Pinen etwa 7° nach links. Aus dem einen wie dem anderen Ausgangsmaterial haben wir eine nicht krystallisirende unter 15 mm Druck bei $186-188^{\circ}$ siedende rechtsdrehende Pinonsäure erhalten, wenn wir die Temperatur während der Oxydation nicht über 6° steigen liessen.

Das eine wie das andere Ausgangsmaterial lieferte dagegen eine bald krystallisirende Pinonsäure, welche von den flüssig bleibenden Antheilen ohne Schwierigkeit abgesogen und durch Auswaschen mit einem Gemisch aus 1 Vol. absol. Aethers und 2 Vol. Ligroin gereinigt werden konnte, als wir nach A. v. Baeyer's Vorgang die Oxydation bei etwas höherer Temperatur ($25-40^{\circ}$) vornahmen.

Die Ausbeuten an Rohpinonsäure schwankten in dem einen wie dem anderen Falle zwischen 45—60 pCt. vom Gewicht des zur Oxydation verwandten Pinens; bei niederer Temperatur wurde jedoch gewöhnlich etwas mehr Pinonsäure als bei höherer Temperatur erhalten. Bei der Verarbeitung des Pinens aus französischem Terpentinöl sind auch wir dem von A. v. Baeyer¹⁾ beschriebenen schwer löslichen nopinsäuren Natrium begegnet. Dieses Salz schied sich nicht ab, als wir die Rohpinonsäure aus amerikanischem Terpentinöl mit Soda- oder Natriumbicarbonatlösung behandelten.

Die krystallisirte Pinonsäure zeigte den von A. v. Baeyer angegebenen Schmelzpunkt von $103-105^{\circ}$ und den von uns früher für Pinonsäure ermittelten Siedepunkt von $186-188^{\circ}$ bei 15 mm. Sie lässt sich unschwer aus heissem Wasser umkrystallisiren und wird leicht von Alkohol, Aether und Chloroform aufgenommen, löst sich aber kaum in Ligroin.

Wenn man einige Krystalle der festen Pinonsäure in die zähflüssige, durch Oxydation bei niederer Temperatur aus Pinen erhaltene, durch Ausschütteln ihrer Auflösung in Natriumbicarbonatlösung mit

¹⁾ Diese Berichte 29, 25.

Aether ausreichend gereinigte Pinonsäure trägt, so krystallisirt auch diese allmählich. Durch wiederholtes Ausfrierenlassen und Absaugen der Rohpinonsäuren sind aus denselben 20—25 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Pinens an fester Pinonsäure zu gewinnen.

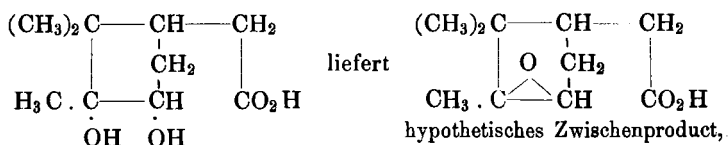
Pinen ist ein sehr wohlfeiles Ausgangsmaterial. Die Darstellung der Pinonsäure bietet keinerlei Schwierigkeiten. Pinonsäure gehört mithin zu den am leichtesten zugänglichen organischen Säuren.

Die wohlgereinigte, durch Oxydation bei niederer Temperatur hergestellte Rohpinonsäure hinterlässt, eine gute Leitung aller Operationen vorausgesetzt, bei der Destillation einen höher siedenden, bezw. undestillirbaren Rückstand von nur 10—15 pCt., dessen wässrige Lösung durch Bleiacetat ebenso wie eine Auflösung von Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure u. s. f. gefällt wird; sie enthält also, wie vorauszusehen war, weitere Abbauproducte des Pinens. Sie siedet innerhalb von 10—15° und macht nach der Destillation den Eindruck einer ziemlich einheitlichen chemischen Verbindung. Im 1 cm-Rohr dreht die frisch gesiedete, bei niederer Temperatur hergestellte Pinonsäure etwa 6° nach rechts.

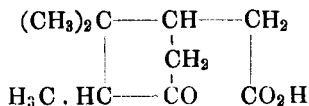
Die von uns in grösserer Menge dargestellte feste Pinonsäure dreht im geschmolzenen Zustande im 1 cm-Rohr nur 2° nach rechts.

Wenn man aus der flüssigen Pinonsäure durch Ausfrierenlassen und Absaugen die feste Pinonsäure möglichst entfernt, gelingt es, das Drehvermögen derselben im 1 cm-Rohr bis über 13° zu steigern.

Eine die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links ablenkende Pinonsäure wird durch trockne Destillation der α -Dioxydihydrocampholensäure gewonnen, indem im Molekül dieser Verbindung eine durch die folgenden Schemata veranschaulichte Atomverschiebung eintritt:



welches sich zu



umlagert.

Der Eine von uns hat vor wenigen Wochen ¹⁾ die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass bei der trocknen Destillation der α -Dioxydihydrocampholensäure gleichzeitig die Bildung einer mit der Pinonsäure isomeren Methylketonsäure erfolgt. Die weitere Untersuchung der

¹⁾ Diese Berichte 29, 130.

l-Pinonsäure hat indessen keinerlei Anhaltspunkte für das Zutreffen dieser Annahme geliefert. Alle bislang geprüften Eigenschaften der aus α -Dioxydihydrocampholensäure dargestellten *l*-Pinonsäure deuten vielmehr darauf hin, dass in derselben eine einheitliche chemische Verbindung vorliegt. Sie zeigt genau den Siedepunkt der schwach nach rechts drehenden krystallisirbaren Pinonsäure und der stärker nach rechts drehenden flüssig bleibenden Pinonsäure; sie verhält sich ebenso bei der Bildung von Salzen und dreht im 1 dm-Rohr ca. 21^0 nach links. Wir bezweifeln nicht, dass auch die *l*-Pinonsäure schliesslich in Krystallen zu erhalten sein wird. Wir haben eine beginnende Krystallisation derselben mehrfach beobachtet; es ist uns aber bislang nicht gelungen, grössere Mengen der *l*-Pinonsäure im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Sowohl die *l*-Pinonsäure als auch die flüssig bleibende, stärker nach rechts drehende *d*-Pinonsäure unterscheiden sich von der krystallisirbaren, schwach nach rechts drehenden α -Pinonsäure dadurch, dass sie von alkalischer Bromlösung weit langsamer als die letztere unter Bromoformabspaltung zersetzt werden.

Diese Beobachtung hat uns früher ¹⁾ zu der Angabe veranlasst, dass reine Pinonsäure durch alkalische Bromlösung nicht unter Bromoformabspaltung zersetzt wird. Wir ergänzen diese Angabe hierdurch, indem wir constatiren, dass die *l*-Pinonsäure und die flüssig bleibende, stärker nach rechts drehende *d*-Pinonsäure durch alkalische Bromlösung ebenfalls unter Bromoformbildung zersetzt werden, wenn man die Einwirkung einige Zeit andauern lässt oder die alkalische Lösung gelinde erwärmt. Wir kommen auf die dabei eintretende Zersetzung später zurück.

Aus den Pinonsäuren lassen sich mit grosser Leichtigkeit vortrefflich krystallisirende Semicarbazone gewinnen, wenn man ihre wässrigen Lösungen mit einer concentrirten Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in Natriumacetatlösung versetzt.

Das Semicarbazon der *l*-Pinonsäure schmilzt bei 231^0 , aus der krystallisirbaren *d*-Pinonsäure haben wir ein bei 207^0 schmelzendes Semicarbazon dargestellt, und die stärker nach rechts drehenden flüssigen Pinonsäuren haben Semicarbazone geliefert, deren Schmelzpunkte zwischen 197 — 211^0 schwankten.

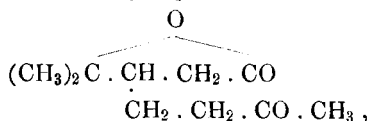
Das Oxim der *l*-Pinonsäure schmilzt zunächst bei 125^0 und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 131^0 ; den Schmelzpunkt des aus der krystallisirten *d*-Pinonsäure dargestellten Oxims haben wir ebenso wie A. v. Baeyer ²⁾ bei 150^0 beobachtet. Aus den stärker nach rechts drehenden, flüssig bleibenden Pinon-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1346.

²⁾ Diese Berichte 29, 24.

säuren haben wir Oxime dargestellt, deren Schmelzpunkte zwischen 125° und 162° schwankten.

A. v. Baeyer¹⁾ hat dargethan, dass die krystallisirte Pinonsäure bei dem Erhitzen mit 50procentiger Schwefelsäure in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid:



übergeht.

Diese Umwandlung erleiden alle Pinonsäuren, wenn man darauf längere Zeit Säuren einwirken lässt.

Ebenso bemerkenswerth ist, dass die Umlagerung der Pinonsäuren in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid schon erfolgt, wenn man sie unter gewöhnlichem Druck langsam destillirt.

Vor einiger Zeit haben wir²⁾ über Metho-3'-äthyl-3-heptanon-6-olid-1-3 berichtet, welches wir bei der Oxydation des Pinens als Nebenproduct erhalten hatten, und von dem wir zunächst annahmen, dass es von der Oxydation einer dem Rohpinen beigemengten Verbindung herrühre. Das damals untersuchte Methoäthylheptanonolid war im Aether zurückgeblieben, als wir die ätherische Lösung einer mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit behandelten, bei wenig vermindertem Druck destillirten Pinonsäure zum Zweck der Reinigung mit Sodalösung schüttelten. Ueber seine Abstammung aus zunächst gebildeter Pinonsäure können zur Zeit Zweifel nicht mehr obwalten.

Die Pinonsäuren werden durch Mineralsäuren unter den verschiedensten Bedingungen in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid übergeführt. Das letztere bildet sich z. B. auch, wenn man eine alkoholische Pinonsäurelösung mit Salzsäure sättigt, u. s. w. Glatt und quantitativ erfolgt die Umwandlung der Pinonsäuren, und zwar sowohl der krystallisirten Pinonsäure als auch der flüssig bleibenden *d*- und *l*-Pinonsäuren, in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid, wenn man sie vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure löst, die farblose bezw. hellgelb gefärbte Lösung auf Eis giesst und die Flüssigkeit mit Chloroform ausschüttelt. Verunreinigungen der flüssigen Pinonsäuren geben sich bei dieser Umwandlung durch Bildung von in Wasser unlöslichen Harzen zu erkennen. Aus den nach dieser Richtung von uns angestellten Versuchen glauben wir schliessen zu dürfen, dass den von uns verarbeiteten flüssig bleibenden *d*- und *l*-Pinonsäuren Verbindungen von völlig verschiedenem chemischem Charakter in erheblicher Menge nicht mehr beigemengt sind. Wir werden gleichwohl weiter prüfen,

¹⁾ Diese Berichte 29, 326.

²⁾ Diese Berichte 28, 2778.

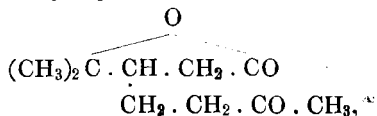
ob und in wie weit die flüssigen Pinonsäuren als einheitliche chemische Verbindungen zu betrachten sind.

Die flüssig bleibenden, optisch stark activen Pinonsäuren unterscheiden sich von der festen Pinonsäure auch dadurch, dass sie von Oxydationsmitteln leichter angegriffen und in der Regel weitgehender zersetzt werden als die letztere. Das Auftreten krystallisirter Pinonsäure bei etwas energischer Oxydation des Pinens mit Chamäleonlösung erklärt sich aus diesem Sachverhalt.

Wenn man endlich die Auflösung eines Gemisches aus fester Pinonsäure und den optisch stark activen flüssigen Pinonsäuren in Alkalilauge oder Sodalösung fractionirt mit Schwefelsäure sättigt und ausäthert, so erhält man in den ersten Ausschüttelungen zumeist leicht krystallisirende Pinonsäure. Aus diesem Verhalten ergiebt sich ein weiterer Weg zur annähernden Trennung der leicht krystallisirenden Pinonsäure von den flüssig bleibenden Pinonsäuren.

Aus den vorstehenden Erläuterungen glauben wir den Schluss ziehen zu dürfen, dass die von uns verarbeiteten *d*- und *l*-Pinene Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen des Pinens sind, welche dementsprechend bei der Oxydation mit Chamäleonlösung Gemische verschiedener stereochemischer Configurationen der Pinonsäure liefern. Ob die von uns aus α -Dioxydihydrocampholensäure dargestellte *l*-Pinonsäure völlig rein ist, soll weiter geprüft werden. Einer *l*-Pinonsäure, welche im 1 dm-Rohr ca. 21° nach links dreht, muss eine *d*-Pinonsäure von gleichem Drehungsvermögen nach rechts entsprechen. Auch diese Ueberlegung deutet auf die Richtigkeit des von uns soeben gezogenen Schlusses hin. Ob die krystallisirte nur schwach nach rechts drehende Pinonsäure ein stereochemisches Individuum oder racemische Pinonsäure ist, welcher kleine Mengen einer *d*-Pinonsäure noch anhaften, ist durch neue Versuche zu ermitteln.

Vor einiger Zeit haben wir darauf hingewiesen,¹⁾ dass die Umwandlung von Carvon zum Dihydrocarveol, von diesem zu dem entsprechenden Trioxyhexahydrocymol und von diesem zum Methyl-1-äthylon-4-cyclohexanol-6 sich vollzieht, ohne dass die gebildeten, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom noch enthaltenden Verbindungen aufhören, optisch activ zu sein, wenn man sie aus optisch activen Ausgangsmaterialien darstellt. Neuerdings haben wir constatirt, dass das von dem Einen von uns dargestellte optisch active Terpeneol ein optisch actives Methoäthylheptanonolid,



¹⁾ Diese Berichte 28, 2146.

liefert, wenn man es nach Wallach's Vorgang mit Chamäleonlösung zuerst in Trioxyhexahydrocymol umwandelt und dieses mit Chromsäuregemisch weiter oxydirt.

Dass die optische Activität bei dieser Umwandlung erhalten bleibt, ist unseres Erachtens ein sicherer Beweis dafür, dass die betreffenden Reactionen einfache sind, und dass im Verlauf derselben tiefgreifende intramolekulare Umlagerungen nicht eintreten. In gleicher Weise schliessen wir aus der Bildung optisch activer Pinonsäuren aus den optisch activen Pinenen, dass die ersteren sich mittels eines einfachen Oxydationsprocesses und ohne weitgehende Umlagerungen aus den letzteren bilden. Die von dem Einen von uns in Betracht gezogene Möglichkeit,¹⁾ dass bei der Oxydation des Pinens der Bildung der Pinonsäuren die Bildung einer α -Dioxydihydrocampholensäure vorausgehe, erscheint jetzt ausgeschlossen, nachdem wir uns wiederholt durch Versuche, welche im grösseren Maassstabe durchgeführt worden sind, überzeugt haben, dass die undestillierte Pinonsäure mit Leichtigkeit zum Krystallisiren zu bringen ist, und dass bei der Destillation der ausreichend gereinigten Rohpinonsäure Wasserabspaltung nicht eintritt.

Wenn aber in der krystallisirten, nur schwach rechtsdrehenden Pinonsäure und den stärker drehenden, flüssig bleibenden Pinonsäuren nur verschiedene Configurationen ein und derselben Pinonsäure vorliegen, so muss die feste Pinonsäure unter gleichen Bedingungen genau in derselben Weise abzubauen seien, wie wir dies früher für die flüssige Pinonsäure nachgewiesen haben.

Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung im vollen Umfange bestätigt.

Wir haben die feste bei 103—105° schmelzende Pinonsäure durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure zunächst in der früher beschriebenen Weise²⁾ in die bei 129° schmelzende Isoketocampfersäure und die bei 167° schmelzende Isocamphoronsäure umgewandelt. Die Oxydation geschieht durch halbstündiges Erwärmen der Oxydationsflüssigkeit auf dem Wasserbade. Um dem Einwand zu begegnen, dass dabei intramolekulare Umlagerungen eintreten können, haben wir die wässrige Auflösung der Pinonsäure während einer halben Stunde mit einer Chromsäurelösung von der zur Oxydation angewandten Concentration erhitzt und constatirt, dass die feste Pinonsäure dadurch nicht verändert wird. Ebenso haben wir festgestellt, dass die feste Pinonsäure keinerlei Veränderung erleidet, wenn man ihre wässrige, mit wenig Schwefelsäure versetzte Lösung eine halbe Stunde und länger auf dem Wasserbade erhitzt³⁾.

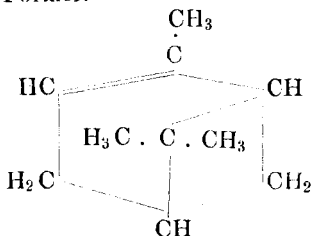
¹⁾ Diese Berichte 29, 130. ²⁾ Diese Berichte 28, 1347.

³⁾ Wir haben bei diesen Versuchen der wässrigen Pinonsäurelösung schliesslich 10—20 pCt. Schwefelsäure hinzugefügt und nach halbstündigem

Wenn man dagegen die feste Pinonsäure in wässriger Lösung, welche ca. 5 pCt. Chromsäure enthält, auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich die zur Bildung von Chromisulfat nothwendige Menge Schwefelsäure hinzutropfen lässt, so geht die Reduction der Chromsäure schnell von Statten, und aus den durch Ausäthern isolirten Oxydationsproducten haben wir wiederholt, auf die zum Versuch angewandte Pinonsäure berechnet, 25—30 pCt. Isoketocampfersäure und 15 bis 20 pCt. Isocamphoronsäure isolirt.

Feste Pinonsäure wird auch durch längeres Erhitzen ihrer alkalischen Lösung nicht verändert. Wenn man feste Pinonsäure in der früher beschriebenen Weise ¹⁾ mit Kaliumpermanganat oxydirt, so bildet sich ein Säuregemisch, welches alle Eigenschaften des früher aus der flüssigen Pinonsäure auf gleichem Wege von uns dargestellten Säuregemisches zeigt. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, abermals alle einzelnen Bestandtheile desselben von einander zu trennen, uns aber überzeugt, dass auch aus diesem Säuregemisch durch Kochen mit Kupferacetat etc. kleine Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt der Isoketocampfersäure zu isoliren sind. Wir schliessen daraus, dass die feste Pinonsäure durch Kaliumpermanganat in gleichem Sinne wie durch Chromsäure und Schwefelsäure abgebaut wird.

Die angestellten Controllversuche haben mithin die von uns früher ²⁾ über den Abbau der Pinonsäure gemachten Angaben in jeder Beziehung bestätigt. Unseres Erachtens wird dadurch die Wagner'sche Auffassung von der chemischen Constitution des Pinens, welche die folgende Formel:



zum Ausdruck bringt, ausgeschlossen. Andererseits ergibt sich, wie wir glauben, aus den erörterten Versuchsergebnissen die volle Berechtigung, die chemische Constitution des Pinens und den Abbau dieses Kohlenwasserstoffs genau ebenso zu interpretiren, wie wir es früher gethan haben. Nach unserem Dafürhalten stehen die von A. v. Baeyer ³⁾ bei der Untersuchung der Pinonsäure neuerdings gemachten Beobachtungen mit dieser unserer Auffassung durchaus nicht in Widerspruch.

Erhitzen auf dem Wasserbade noch keinerlei Umlagerung der Pinonsäure zu constatiren vermocht.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1349.

²⁾ Diese Berichte 28, 1344.

³⁾ Diese Berichte 29, 13, 326.

Wir beginnen damit, die Einwirkung alkalischer Bromlösung auf die Pinonsäuren zu erörtern.

Die unter Bromoformabspaltung erfolgende Einwirkung dieses Reagens auf krystallisierte Pinonsäure und die dadurch bewirkte Umwandlung der letzteren in die von A. v. Baeyer ¹⁾ beschriebene Pinonsäure geschieht mit beinahe verblüffender Leichtigkeit. Wir haben einige Mühe gehabt, unter den von uns im Laufe der letzten beiden Jahre dargestellten Pinonsäuren Präparate aufzufinden, welche, wie früher angegeben, nicht alsbald Bromoform abspalten, wenn man ihre wässrige Lösung mit alkalischer Bromlösung versetzt. Erst das Studium der Einwirkung des genannten Reagens auf *l*-Pinonsäure hat uns den Weg zu den mit alkalischer Bromlösung nur träge reagierenden, optisch stark activen Pinonsäuren gewiesen.

Die die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ enthaltenden Methylketonsäuren gehen unseres Wissens sämtlich bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung unter Abspaltung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff in die entsprechenden Dicarbonsäuren über. Die letzteren zeigen einen höheren Schmelzpunkt als die Methylketonsäuren, aus denen sie entstanden sind, wie die nachfolgende Zusammenstellung einiger Repräsentanten der betreffenden Körperklassen ersehen lässt:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Brenztraubensäure Schmp. $+ 3^\circ$	$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Oxalsäure Schmp. 102.5° krystallwasserhaltig » 189° krystallwasserfrei
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Acetessigsäure, Syrup	$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Malonsäure, Schmp. 133° .
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Lävulinsäure, Schmp. 32.5°	$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Bernsteinsäure, Schmp. 185°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Acetobuttersäure, Schmp. $+ 13^\circ$	$\text{HO}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Glutarsäure, Schmp. 97.5°
$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ <i>o</i> -Acetylbenzoesäure, Schmp. 115°	$\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ Phtalsäure, Schmp. 200°
$\text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3$ $\diagdown \quad \diagup$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Dimethyl-3-hexanon-2-säure, Schmp. 49°	$\text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3$ $\diagdown \quad \diagup$ $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Dimethyl-2-pentandisäure, Schmp. 87° .

In gleicher Weise schmelzen die Monocarbonsäuren höher als die Methylketone, aus denen sie unter Bromoformabspaltung entstanden sind, wie die folgenden Beispiele zeigen:

¹⁾ Diese Berichte 29, 26.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Acetophenon, Schmp. 20.5° .

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Phenylacetone, flüssig.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Benzylacetone, flüssig.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Benzoëssäure, Schmp. 120° .

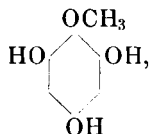
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Phenyllessigsäure, Schmp. 76.5° .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
Phenylpropionsäure, Schmp. 47° .

u. s. f.

Wenn aber einerseits die die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthaltenden Verbindungen bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auch sämtlich unter Bromoformabspaltung in Carbonsäuren übergehen, so darf man doch andererseits aus der durch alkalische Bromlösung bewirkten Bromoformabspaltung aus einer organischen Verbindung keineswegs folgern, dass die letztere die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthält. So liefert z. B., wie

G. de Laire und der Eine von uns¹⁾ gezeigt haben, Iretol,



unter der Einwirkung alkalischer Bromlösung reichliche Mengen von Bromoform, dessen Auftreten in diesem Falle auf die vorherige Bildung von Hexabromacetone zurückgeführt werden können.

Der Eine von uns²⁾ hat aus der unter Bromoformabspaltung erfolgenden Bildung von Tanacetogensäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, aus Tanacetone, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, früher geschlossen, dass letzteres ein Methylketone sei. Die weitere Untersuchung des Tanacetons hat aber dargethan, dass diese Annahme unzutreffend ist. Wir kommen auf die Constitution des Tanacetons weiter unten zurück.

Die feste Pinonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, schmilzt bei $103\text{—}105^\circ$ und die daraus dargestellte Pinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, bei $101\text{—}102^\circ$. Nach den gegebenen Erläuterungen darf man bereits aus diesen Schmelzpunkten mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass beide Verbindungen nicht in einem analogen Verhältnisse zu einander, wie z. B. Brenztraubensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zu der Oxalsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, stehen können, und dass bei dem Uebergang von Pinonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, in Pinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, ähnlich wie bei der Umwandlung des Tanacetons, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, in Tanacetogensäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, Atomumlagerung stattfinden muss.

Die Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich aus der grossen, auch von A. v. Baeyer betonten Beständigkeit der Pinsäure den verschiedensten Agentien gegenüber. Wir haben Pinsäure stundenlang mit Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat gekocht, ohne dass wesentliche Mengen davon oxydirt worden sind. Auch haben wir unter den Oxydationsproducten der Pinsäure keines der Abbaupro-

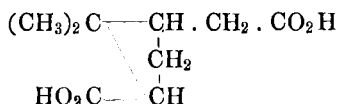
¹⁾ Diese Berichte 26, 2028.

²⁾ Diese Berichte 25, 3346.

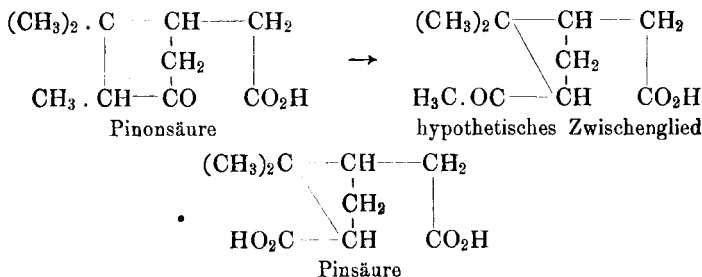
ducte auffinden können, welche unter gleichen Bedingungen aus Pinonsäure leicht zu gewinnen sind.

Die leicht zersetzliche Pinonsäure und die äusserst beständige Pinsäure können mithin nicht ein und denselben Atomring enthalten.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass der Pinsäure die Formel:



zukommt, welche A. v. Baeyer dafür in Betracht gezogen hat. Wenn diese Annahme sich als zutreffend erweist, dürfte bei der in wässriger Lösung eintretenden Umwandlung der Pinonsäure in Pinsäure die erstere zunächst durch tautomeren Uebergang in eine ungesättigte Oxysäure und darauf folgende Anlagerung und Abspaltung von Wasser im Sinne der Formeln:



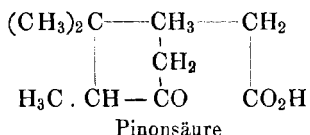
umgelagert werden. Bei der langsamen Destillation der Pinonsäure unter Atmosphärendruck muss die durch obige Formeln angedeutete Atomverschiebung dagegen direct erfolgen. Dieser Umlagerung lässt sich der bei starkem Erhitzen unter Druck eintretende Uebergang von Pinen in Dipenten an die Seite stellen.

A. v. Baeyer ¹⁾ hat nachgewiesen, dass Pinonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls in Pinsäure übergeht. Diese Bildung der Pinsäure ist unseres Erachtens nicht sehr auffallend, da Pinonsäure durch starke Mineralsäuren überhaupt leicht umgelagert wird. Weit merkwürdiger ist nach unserem Dafürhalten die Bildung von Pinsäure bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Pinonsäure. Wir unterlassen daher nicht, zu betonen, dass mehrere Verbindungen der Campholeureihen, so z. B. die α - und β -Dioxydihydrocampholensäure, unter Bromoformabspaltung fast ebenso leicht wie die Pinonsäuren mit alkalischer Bromlösung reagiren, und dass auch dabei äusserst beständige organische Säuren, anscheinend vom Typus der Pinsäure, entstehen. Bislang hat es uns an Zeit gefehlt, die chemische Natur der betreffenden Säuren weiter aufzuklären.

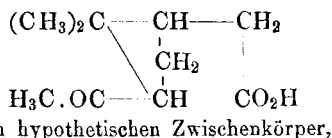
¹⁾ Diese Berichte 29, 327.

Was nun die Umwandlung der Pinonsäuren in das bei 63 — 65° schmelzende Methoäthylheptanonolid betrifft, so dürfte sie auf einer ähnlichen Umlagerung der Pinonsäure beruhen, wie sie bei der Darstellung von Pinsäure aus Pinonsäure eintritt.

Nach unserer Meinung hat man in diesem Falle die durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichten Umlagerungen zunächst in Betracht zu ziehen:

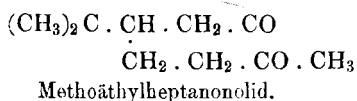


liefert



welcher sich unter der Einwirkung starker Schwefelsäure sofort umlagert in:

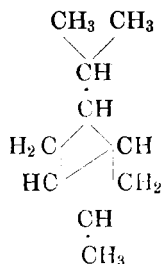
O



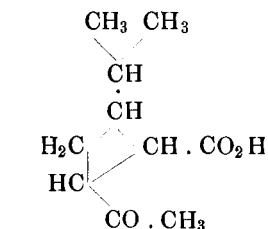
Man braucht sich nur an die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens von Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und Bernsteinsäure, $\text{H}_2\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zu erinnern, um die Möglichkeit einzusehen, dass der hypothetische Zwischenkörper unter der Einwirkung starker Schwefelsäure alsbald in Methoäthylheptanonolid umgelagert werde, während die der hypothetischen Methylketonsäure entsprechende Dicarbonsäure, die Pinsäure, sich unter gleichen Bedingungen nicht verändert.

Um weitere Unterlagen für die Beurtheilung der soeben angestellten Betrachtung zu schaffen, hat der Eine von uns (F. W. Semmler) die folgenden Versuche angestellt:

Den bislang studirten Umsetzungen des Tanacetons trägt die folgende Formel dieser Verbindung am besten Rechnung:

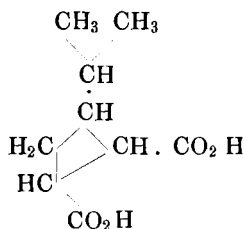


Unter der Einwirkung von oxydirenden Agentien geht Tanaceton zuerst in



Tanacetketocarbonsäure

und

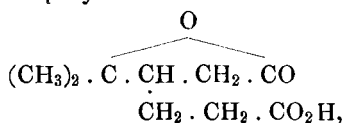


Tanacetogendicarbonsäure

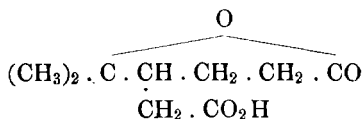
über.

Wenn man Tanacetketocarbonsäure mit starker Schwefelsäure erwärmt, so wird die erstere genau ebenso wie die isomere Pinonsäure in das bei 63—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid umgelagert.

Die Tanacetogendicarbonsäure erleidet unter gleichen Bedingungen eine analoge Umlagerung nicht. Wenn man aber die Temperatur steigert und die Einwirkung längere Zeit andauern lässt, so geht die Tanacetogendicarbonsäure in eine Lactonsäure über, welche vielleicht mit der aus Methoäthylheptanonolid unter Bromoformabspaltung entstehenden Homoterpenylsäure:



identisch ist, der aber auch die nachstehende Formel:

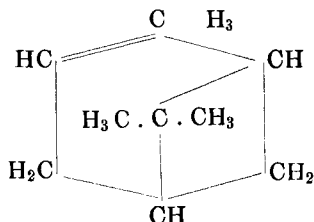


zukommen kann. In eine dieser Verbindungen dürfte unter geeigneten Bedingungen auch die Pinsäure überzuführen sein.

Wir haben diese Mittheilung mit analytischem Material absichtlich nicht beschwert, weil wir demnächst unsere Pinenuntersuchung ausführlich zu veröffentlichen beabsichtigen.

Durch die Beobachtungen von A. v. Baeyer ist die Kenntniss der Pinonsäuren, wie wir gern anerkennen, erweitert worden. Wir glauben ausführlich dargelegt zu haben, dass diese Beobachtungen durchaus nicht in einem sachlichen Widerspruch zu unserer Auffassung von der Constitution des Pinens stehen. Auch machen wir darauf aufmerksam, dass die Umwandlung von Pinen in Terpinhydrat, sowie von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid in einem gewissen Sinne als analoge Vorgänge angesprochen werden dürfen. Beide werden durch starke Mineralsäuren bewirkt, und die dabei auftretenden Endproducte sind mit Hülfe dieser Agentien aus mehreren, völlig verschieden constituirten Verbindungen der Terpengruppe zu erhalten.

Zum Schluss weisen wir nochmals ausdrücklich darauf hin, dass die von uns nachgewiesenen einfachen Abbauprodukte der Pinonsäure, nämlich Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballesäure u. s. w. mit der von A. v. Baeyer befürworteten Wagner'schen Pinenformel



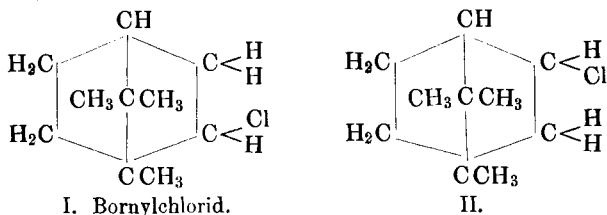
in keiner Weise in Einklang zu bringen sind. Wir bitten die Fachgenossen, uns die weitere Untersuchung der von uns zuerst dargestellten Pinonsäuren noch einige Zeit überlassen zu wollen.

95. E. Jünger und A. Klages:

Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nach den zur Zeit herrschenden Anschauungen über die Constitution des Camphens sind zwei stellungsisomere Hydrochloride desselben möglich:



Von diesen zwei Isomeren leiten sich je zwei Raumisomere ab.

Bekannt sind das Bornylchlorid und das Camphenhydrochlorid. In ersterem ist die Stellung des Halogenatoms durch diejenige der Hydroxylgruppe gegeben, in letzterem ist sie unbestimmt. Durch Ueberführung der Chloride in die Essigester sollte man die Stellung des Chloratoms leicht entscheiden können. Das Camphenhydrochlorid lieferte uns durch Behandeln mit Eisessig Isobornylacetat vom Siedepunkt $106-107^{\circ}$ bei 13.5 mm und hieraus durch Verseifung Isoborneol vom Schmp. 216° . Bornylchlorid gab in gleicher Weise behandelt nicht normaler Weise Bornylacetat, sondern ebenfalls Isobornylacetat.