

156. Georg Wagner und Alexander Ginzberg: Zur Constitution des Pinens.

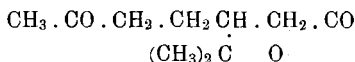
[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität
Warschau.]

(Eingegangen am 28. März.)

Während die von dem Einen von uns aufgestellten Structurformeln des Pinols, Sobrerols, des festen Terpeneols, des Terpins, Limonens, Carvons und Dihydrocarvons auf zuverlässiger Grundlage, nämlich auf dem Verhalten dieser Verbindungen oder ihrer Derivate bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung aufgebaut¹⁾ waren, wurde die in der vorhergehenden Abhandlung besprochene Pinenformel bloß aus einer Auffassung der Entstehungsweise des Sobrerols gefolgert²⁾. Da aber diese Entstehung auch eine andere Deutung zuließ³⁾, so wurde ausdrücklich hervorgehoben, dass es der weiteren Erforschung der Oxydationsproducte des Pinens und dem eingehenden Studium des Mechanismus der Sobrerolbildung überlassen werden muss, über die richtige Pinenformel zu entscheiden.

Aus der Sobrerolbildung, aus der von Flawitzky im Jahre 1880⁴⁾ nachgewiesenen Bildung optisch activer Terpenhydrate bei der Hydratation optisch activer Pinene, sowie auch aus der sechs Jahre später von Bouchardat und Lafou⁵⁾ beobachteten Entstehung der Essigester optisch activer fester Terpeneole beim Behandeln des

¹⁾ Der Eine von uns erlaubt sich die Herren Collegen darauf aufmerksam zu machen, dass die Structur des festen Terpeneols von ihm aus dem Uebergange dieses Alkohols in Pinol (dessen Formel in unserem Laboratorium festgestellt worden ist) und aus dem von Wallach studirten, aber nicht aufklärten Verhalten desselben gegenüber neutraler Kaliumpermanganatlösung gefolgert wurde. Es wurde nämlich auseinandergesetzt, dass der Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$, welche durch Oxydation des Trioxymenthans entsteht und welche Wallach als ein Diketon oder als eine peroxydartige Verbindung angesprochen hat, in Wirklichkeit ein Ketolacton von der Structur



sein muss. Von der Wahrheit des soeben Ausgesprochenen kann sich jeder, der sich die Mühe geben will, die Seiten 1652 und 2273 dieser Berichte des Jahrganges 1894 durchzulesen, leicht überzeugen. Ausführlicher ist dieser Gegenstand, wie überhaupt alle neu aufgestellten Formeln, in einer Abhandlung besprochen worden, welche zu gleicher Zeit mit der zweiten deutschen vorläufigen Mittheilung in dem Journal der russischen phys.-chem. Gesellschaft (Jahrg. 1894, S. 327—362) zum Abdruck gelangt ist.

²⁾ Diese Berichte 27, 1650.

³⁾ Diese Berichte 27, 2275.

⁴⁾ Dissertation in russischer Sprache.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (6) 9, 507; (6) 15, 145. Ertschikowsky hat in unserem Laboratorium (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (1895) 27, 593) dar-

französischen Terpentins mit Eisessig durfte deshalb, nach der Erkenntnis der Structur des Sobrerols und des Terpeneols, mit Bestimmtheit vorläufig nur gefolgert werden, dass im Pinen keine fertig gebildete Isopropylgruppe vorhanden sein kann, da bei den erwähnten Reactionen das Kohlenstoffatom 8 hydroxylirt wird und deshalb an der Schliessung des leichter aufspaltbaren Ringes betheiligt sein muss. Ausserdem war noch zu folgern, dass dieser Ring nicht in der Weise, wie ihn die von Bredt vorgeschlagene Formel wiedergiebt, construirt sein kann, so dass nur die Wahl zwischen einem Tetra- und einem Trimethylenring blieb¹⁾. Wahrscheinlicher schien dem Einen von uns jedoch die erste Möglichkeit zu sein, und aus dem Nachfolgenden ist zu ersehen, dass diese Voraussetzung auch wirklich richtig war.

Zur Feststellung der Constitution des Pinens erschienen aus verschiedenen, leicht ersichtlichen Gründen weit mehr als die bisher benutzten Verbindungen von dem Typus $C_{10}X_{18}$ (Sobrerol, Terpeneol u. s. w.) seine Derivate von dem Typus $C_{10}X_{20}$ geeignet zu sein. Um aber aus der Structur solcher Derivate zuverlässige Rückschlüsse auf die Structur des Pinens, d. h. auf die Stellungen der Bindungen, welche bei ihrer Bildung aufgelöst werden, machen zu können, war es geboten, zu versuchen, an das Terpen beliebige vier Atome oder Atomgruppen, nur keine Wasserstoffatome, anzulagern. Aus der Natur des Anlagerungsproducts konnte dann erschlossen werden, ob die Anlagerung direct erfolgt, oder ob derselben eine Atomverschiebung vorangegangen war, denn in letzterem Falle war die Bildung von Dipenten- resp. Limonenderivaten zu erwarten.

Es existirt nun eine alte, aus dem Jahre 1868 datirende Angabe von Wheeler²⁾, zu Folge welcher das Terpentins mit zwei Molekülen unterchloriger Säure verbindet und auf diese Weise einen syrupförmigen neutralen Körper liefert. Wir haben diese Reaction wiederholt und dabei die erfreulichsten Resultate erlangt.

20 g Pinen vom Sdp. 155° wurden in eine grosse, 10 L fassende, mit Eisstücken und Wasser beschickte Flasche gegeben und dann in dieselbe, unter starkem Schütteln auf der Maschine, eine einprocentige Lösung unterchloriger Säure zugetropft. Nach Zugabe von 2 Mol. der Säure wurde die Reaction für beendet angesehen, die Flüssigkeit

gethan, dass Terpeneol aus französischem Terpentins (Schmelzpunkt 32°, $(\alpha)_D = -117.5^\circ$) bei der Oxydation mit Permanganat ein rechtsdrehendes Menthantri-(1.2.8)-ol liefert, welches sonst dieselben Eigenschaften wie das von Wallach erhaltene hat. Dadurch ist nachgewiesen, dass das optisch active Terpeneol mit dem Schimmel'schen structuridentisch ist.

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 355. Vergl. auch v. Baeyer, diese Berichte 29, 327.

²⁾ Beilstein's Handbuch.

sofort mit Kalihydrat versetzt, sodann, nach dem Aufthauen des Eises, mit Kohlensäure abgesättigt und von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyd abgesaugt. Das Filtrat wurde wiederholt ausgeäthert und aus den Extracten der Aether zum grössten Theil vorsichtig abdestillirt. Beim freiwilligen Verdunsten der Rückstände schieden sich ausgezeichnet ausgebildete, grosse, durchsichtige rhombische Krystalle von zweierlei Art aus und es restirte ein dicker Syrup, welcher noch nicht untersucht worden ist. Die Krystalle liessen sich in Anbetracht ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aether und einer Mischung von Aether und Methylalkohol ziemlich leicht trennen. Die schwerer löslichen schmolzen bei $131-133^{\circ}$, die leichter löslichen bei $105-107^{\circ}$. Letztere bildeten das überwiegendste Hauptproduct und hatten die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}O_2Cl$.

Analyse: Ber. Procente: C 58.68, H 8.33, Cl 17.31.
 Gef. » » 58.24, » 8.29, » 17.22.

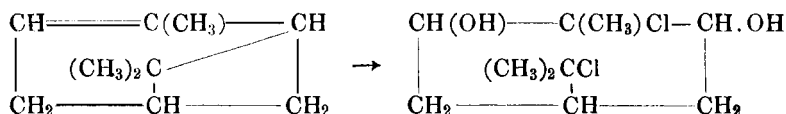
Die gleiche Zusammensetzung scheinen auch die höher schmelzenden Krystalle zu haben. Dies folgt wenigstens aus den Resultaten der Chlorbestimmung, mit welcher wir uns vorläufig begnügen mussten, da die Quantität des Präparates nur zu einer solchen ausreichte.

Gef. Procente: Cl 17.21.

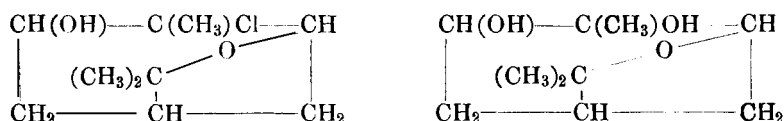
Die Beziehung der Krystalle zu einander werden wir künftigt zu erforschen suchen, jetzt heben wir nur hervor, dass ihre Zusammensetzung diejenige des Monochlorhydrins des Pinolglycols ist, und dass wenigstens das eine Product auch wirklich ein solches ist, folgt daraus, dass es uns gelungen ist, das Glycol selbst unter den Reactionsproducten aufzufinden. Als nämlich die wässrige Flüssigkeit, aus welcher die beschriebenen Producte gewonnen waren, fast trocken eingedampft und der Rückstand ausgeäthert wurde, erhielten wir ein krystallinisches Product, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (in dem es im Gegensatz zu den Chlorhydrinen leicht löslich ist) und aus Essigäther monokline und rhombische Krystalle lieferte, welche ganz den Habitus der Krystalle des Pinolglycols hatten, wie jene bei $125.5-127^{\circ}$ schmolzen und die erforderliche Zusammensetzung aufwiesen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.51, H 9.67.
 Gef. » » 64.15, » 9.60.

Die Entstehung des Pinolglycols auf dem angegebenen Wege lässt sich nur dann leicht deuten, wenn man dem Pinen die in der vorhergehenden Abhandlung als richtig erkannte Formel beilegt, denn dann ergibt sich für das Aulagerungsproduct der unterchlorigen Säure die Structur:



Dieses Dichlorhydrin, als welches sich voraussichtlich das syrupförmige Product erweisen wird, spaltet unter dem Einflusse des Kaliumhydrats ein Molekül Salzsäure ab und tauscht das andere Chloratom gegen Hydroxyl aus, auf welche Weise das Monochlorhydrin und das Glycol selbst entstehen.



Es ist leicht einzusehen, dass aus vorher gebildetem Dipenten oder Limonen Pinolglycol nicht entstehen konnte und deshalb ist als bewiesen anzusehen, dass die Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Pinen direct erfolgt und also dem Pinen die angeführte Structur wirklich zukommt. Es wird hiermit zugleich die frühere Ansicht des Einen von uns, dass bei der Hydratation des Pinens, d. h. bei der Bildung des Menthan-(8)-ols die Elemente des Wassers resp. der Säure sich direct an die Kohlenstoffatome 8 und 2 anlagern, dass also die Bildung dieses Terpenalkohols ohne Atomverschiebung erfolgt. Ebenso scheint auch die erste Auffassung der Sobrerolbildung, welche die directe Anlagerung zweier Hydroxyle an das Pinen voraussetzt, die richtigere zu sein, denn unter den Nebenproducten, welche das Sobrerol begleiten, liess sich Trioxymenthon nicht nachweisen. Ebenso hat es sich gezeigt, dass Menthan-(8)-ol unter den von Sobrero eingehaltenen Bedingungen kein Sobrerol liefert. Hingegen wurden unter den Nebenproducten der Sobrerolbildung ein Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, eine beträchtliche Quantität in Wasser und Alkohol unlöslichen Harzes und Säuren aufgefunden, über welche Producte bald eingehend mitgetheilt wird.

Die vorliegende Mittheilung ist selbstverständlich blos eine vorläufige und werden wir alle Producte, welche aus Pinen unter dem Einflusse unterchloriger Säure entstehen, eingehend studiren. Wir haben auch Terpeneol, Limonen und Camphen der Einwirkung dieser Säure mit Erfolg unterworfen und behalten uns vor, über die dabei erzielten Resultate zu berichten. Ausserdem haben wir auch die unterbromige Säure in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und können schon jetzt angeben, dass unter dem Einflusse derselben aus Pinen Pinenbromid, welches Wallach auf umständlichem Wege in einer sehr geringen Ausbeute dargestellt hat¹⁾, sich leicht gewinnen

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 7.

lässt. Als wir nämlich 15 g Pinen in derselben Weise wie mit unterchloriger Säure mit unterbromiger Säure so lange, bis die gelbe Färbung nicht mehr schnell verschwand, behandelten, schieden sich aus dem Reactionsgemische direct Krystalle aus. Dieselben wurden durch Filtriren durch Baumwolle von der wässrigen Flüssigkeit und von anhaftendem Oel getrennt, mit Aether, in welchem sie ziemlich schwer löslich sind, aufgenommen und schliesslich aus einer Mischung von Methylalkohol und Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielten wir ca. 5 g Pinenbromid, welches genau so, wie Wallach angiebt, nämlich bei 169—170° schmolz und auch sonst die von dem Letzteren aufgefundenen Eigenschaften hatte.

An der Ausführung dieser Arbeiten haben sich die Practicanten des Laboratoriums Plage und Zeitlin betheiligt.

Warschau, ^{14.}_{26.} März 1896.

157. Ferd. Tiemann: Bemerkungen zur Pinenfrage.

(Eingegangen am 30. März.)

Die vorstehenden beiden Mittheilungen von G. Wagner und G. Ertshikowsky, sowie von G. Wagner und A. Ginzberg veranlassten mich zu den folgenden Bemerkungen:

Der Name Pinonsäure ist von F. W. Semmler und mir¹⁾ dem wohlcharakterisirten ersten Oxydationsproduct des Pinens von saurer Natur und der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ beigelegt worden. Wir haben nachgewiesen²⁾, dass dasselbe aus einem Gemenge verschiedener Configurationen structuridentischer Pinonsäuren besteht und dass eine dieser Configurationen, welche sich darin in grösserer Menge vorfindet, identisch mit einer von A. v. Baeyer³⁾ auf gleichem Wege aus Pinen zuerst in Krystallen erhaltenen Pinonsäure ist.

Wir haben ferner festgestellt, dass die feste Pinonsäure sich noch weit leichter als die optisch stärker activen flüssigen Pinonsäuren in genau gleicher Weise, wie α -Dioxydihydrocampholensäure zu Isoketocampfersäure, Isocampforonsäure, Dimethyltricarballysäure u. s. f. abbauen lässt und dass bei der Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Pinonsäure eine tiefgehende Atomumlagerung stattfinden muss, weil die auf diesem Wege von A. v. Baeyer zuerst aus krystallisirter Pinonsäure dargestellte Pinsäure in keiner Beziehung das Verhalten einer der Ketonsäure, Pinonsäure entsprechenden zweibasischen Säure zeigt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1345.

²⁾ Diese Berichte 29, 529.

³⁾ Diese Berichte 29, 13.