

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.

Die Beobachtungen von Wagner und Ertshikowsky sprechen mithin nicht im Mindesten gegen die von Semmler und mir gegebene Interpretation der Constitution des Pinens.

Was den Nachweis der chemischen Constitution des festen Terpeneols anlangt, so hat Hr. G. Wagner auf Grund bekannter, von O. Wallach festgestellter Thatsachen eine zutreffende Speculation über die chemische Constitution des von O. Wallach durch Oxydation des Terpeneols zuerst erhaltenen Methoäthylheptanonolids,



Dem von Hrn. G. Wagner bezüglich der neutralen Oxydationsproducte des Pinens gemachten Vorbehalt bedauere ich lebhaft, nicht Folge geben zu können.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1773.

²⁾ Diese Berichte 28, 1778.

³⁾ Diese Berichte 28, 1781.

dationsproducte des Pinens, das Methoäthylheptanonolid, haben F. W. Semmler und ich bereits erörtert ¹⁾, über seine Entstehungsweise können Zweifel nicht mehr obwalten ²⁾.

Die Entstehungsweise eines zweiten neutralen Oxydationsproductes, des Pinolhydrats, gedenke ich demnächst in einer besonderen Mittheilung zu beleuchten.

Wenn Hr. G. Wagner die von deutschen Fachgenossen veröffentlichten theoretischen Ansichten kritisirt und dadurch eine öffentliche Erörterung dieser Ansichten herbeizuführen wünscht, dürfte es sich empfehlen, dass er die Kritik nicht nur in russischer Sprache, deren nur wenige deutsche Fachgenossen — auch ich gehöre leider nicht zu diesen — mächtig sind, sondern sie auch in einer deutschen wissenschaftlichen Zeitschrift erscheinen lässt.

158. H. Ritthausen: Wassergehalt und Reaction des Alloxantins.

(Eingegangen am 23. März.)

In den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie — auch im Beilstein 2. Aufl. — wird der Wassergehalt des Alloxantins zu 3 H₂O angegeben entsprechend der Formel C₈H₄N₄O₇, 3 H₂O; während V. Meyer (Lehrb. 1, S. 1081), ebenso Schorlemmer-Roscoe (Lehrb. 3, S. 900) 2 H₂O annehmen und die Formel C₈H₆N₄O₈, 2 H₂O schreiben. Veranlasst, hierüber mir Klarheit zu verschaffen, bestimmte ich in 2 Präparaten Alloxantin, 1) in meinem Laboratorium von Dr. Gutzeit aus Harnsäure in bekannter Weise dargestellt, 2) ein von der Fabrik Trommsdorff bezogenes Präparat, den Trockenverlust; beide wurden bei 154° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und gaben die Gewichtsverluste:

1. 0.361 g — 0.045 g Wasser = 12.46 pCt.

2. 0.270 » — 0.0325 » » = 11.85 »

Berechnet nach der Formel C₈H₆N₄O₈, 2 H₂O: H₂O = 11.18 pCt., nach C₈H₄N₄O₇, 3 H₂O: H₂O = 16.77 pCt., bleibt kein Zweifel, dass die erstere die richtige ist.

Die gleichen Wassergehalte erhielt ich beim Trocknen zweier Zersetzungsproducte eines stickstoffhaltigen Bestandtheiles der Sau-
bohnen (Convicin) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche alle Eigenschaften und Reactionen des Alloxantins zeigten; das mit Schwefelsäure dargestellte Product gab 11.20 pCt., das mit Salzsäure 12.23 pCt. Wasser.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1778.

²⁾ Siehe diese Berichte 29, 535.