

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 umkristallisiert. 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 Prakticanten 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. Ertischikowsky, sowie von G. Wagner und A. Ginzberg veranlassten mich zu den folgenden Bemerkungen:

Der Name Pinonsäure ist von F. W. Semmler und mir¹⁾ dem wohlcharakterisierten 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 Configurationn structuridentischer Pinonsäuren besteht und dass eine dieser Configurationn, 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 Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure, Dimethyltricarballylsäure 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 krystallisierter 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.

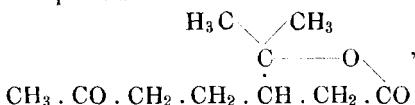
³⁾ Diese Berichte 29, 13.

Wagner und Ertshikowsky sind, was leicht verständlich ist, bei der Oxydation des Pinens einem niederen Homologen der Pinonsäure begegnet. Die letztere wird, worauf Semmler und ich wiederholt aufmerksam gemacht haben, durch saure Agentien äusserst leicht verändert. Ebenso wird sich ein niederes Homologe der Pinonsäure verhalten. Ob die aus ihrem durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung hergestellten Methylester abgeschiedene Pinononsäure noch dem Pinononsäuretypus angehört, ist also bereits fraglich. Dass aber die aus der Pinononsäure durch alkalische Bromlösung erhaltene zweibasische Säure, $C_8H_{12}O_4$, nicht mehr pinononsäureartige Structur haben kann, ist nach den bei dem Studium der Pinsäure gemachten Erfahrungen mit einer an Gewissheit streifenden Wahrscheinlichkeit vorauszusehen.

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

Da erfahrungsgemäss durch unterchlorige und unterbromige Säure in der Pinen- und Campholengruppe sehr leicht Umlagerungen veranlasst werden, dürften auch von dem von G. Wagner und A. Giunzberg wieder aufgenommenen Studium der Einwirkung von unterchlorigen und unterbromigen Säure auf Pinen kaum sichere Aufschlüsse über die Atomgruppierung in diesem Kohlenwasserstoff zu erwarten sein.

Was den Nachweis der chemischen Constitution des festen Terpineols 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 Terpineols zuerst erhaltenen Methoäthylheptanonolids,



(diese Ber. 27, 1652 und 2272) angestellt; die scharfe Charakterisirung des bei 63^0 schmelzenden Methoäthylheptanonolids als eines Ketolactons ist aber erst durch die von O. Wallach¹⁾ einerseits und von F. Tiemann und F. W. Semmler²⁾, sowie von F. Tiemann und R. Schmidt³⁾ andererseits ausgeführten Versuche erfolgt.

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

Meine Mitarbeiter und ich sind mit der Oxydation des Pinens seit länger als drei Jahren beschäftigt. Eines der neutralen Oxy-

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 erörtert¹⁾, über seine Entstehungsweise können Zweifel nicht mehr obwalten²⁾.

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 verfochtene 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 Zersetzungssproducte 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.