

hydrolytisch gespalten sind, und dass der nicht gespaltene Antheil normal dissociirt ist; mit anderen Worten, dass das Radical (UrO_2) ganz ähnlich einem Metallatom Be oder Al als Ion aufzutreten vermag.

434. Ferd. Tiemann: Ueber Pinolsäure und deren Umwandlungsproducte.

[Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.]

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Abhandlung »Ueber Campher«¹⁾ wies Tiemann nach, dass α -Campholensäure bei der Oxydation mit Permanganat leicht in eine optisch active Pinonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, übergeht, welche sich nur durch ihren Schmelzpunkt und den ihres Semicarbazones von der aus Pinen erhältlichen Pinonsäure unterscheidet. Dieselbe verhält sich dagegen, wie experimentell festgestellt wurde, bezüglich des Abbaues zu Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure und bezüglich der Umlagerung in das isomere Methoäthylheptanonolid genau wie die aus Pinen erhaltene Pinonsäure. Es ist somit bewiesen, dass beide Säuren dieselbe Structur besitzen; gleichzeitig war ein neuer Beweis erbracht für die nahen Beziehungen, welche zwischen der Constitution des Camphers und der des Pinens bestehen.

In der zweiten Abhandlung »Ueber Campher«²⁾ machte Tiemann die vorläufige Mittheilung, dass es im Laufe der mit F. W. Semmler ausgeführten Pinenuntersuchung gelungen sei, Pinonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure zu reduciren. Dieselbe wurde wegen ihrer nahen Beziehungen zur Oxydihydrocampholensäure und wegen ihrer scheinbaren Stabilität Antioxydihydrocampholensäure genannt.

Im Laufe der weiteren Bearbeitung stellte es sich heraus, dass die aus Pinonsäure erhaltene Alkoholsäure, für welche ihrer Abstammung wegen der Name Pinolsäure geeigneter erscheint, nicht die ihr anfänglich zugelegten, stabilen Eigenschaften besitzt, sondern unter gewissen Bedingungen ebenso wie die Oxydihydrocampholensäure Wasser abspaltet unter Bildung einer ungesättigten Säure und eines Lactons. Die Untersuchung ergab weiter, dass die aus der Pinolsäure durch Wasserabspaltung erhaltenen Producte (Pinocampholensäure und Pinodihydrocampholenlacton) in ihrer chemischen

¹⁾ Diese Berichte 29, 3006.

²⁾ Diese Berichte 30, 409.

Structur identisch sind mit α -Campholensäure und Dihydrocampholenlacton, sodass nunmehr auch ein glatter Uebergang von Gliedern der Pinenreihe in solche der Campherreihe vorliegt.

Durch die Untersuchung wurde auch die Frage, ob bei der Oxydation von Pinen eine optisch active Pinonsäure erhalten werde, in befriedigender Weise gelöst. Wird nämlich die feste Pinonsäure, Schmp. 105°, welche von A. v. Baeyer¹⁾ dargestellt und von ihm zum Unterschiede von der durch Tiemann und Semmler²⁾ zuerst erhaltenen flüssigen Pinonsäure α -Pinonsäure genannt wurde, der Reduction unterworfen, so erhält man eine optisch inactive Pinolsäure. Dagegen wird eine auch durch den Schmp. verschiedene optisch active Pinolsäure erhalten, wenn man zur Reduction die neben der festen Säure erhältliche flüssige Pinonsäure verwendet. Beide Pinolsäuren lassen sich durch Oxydation mit Permanganat leicht wieder in Pinonsäure zurückverwandeln, jedoch konnte die optisch active Säure auch auf diesem Wege nicht fest erhalten werden. Beide Pinonsäuren lieferten ein Semicarbazon von demselben Schmp., die beiden Modificationen lassen sich somit durch Derivate nicht unterscheiden.

Bevor die Darstellung der Pinolsäuren beschrieben wird, soll Einiges über die Darstellung und Trennung der activen und inactiven Pinonsäure bemerkt werden.

Die zur Darstellung grösserer Mengen Pinonsäure eingehaltene Methode deckt sich im Wesentlichen mit der von A. v. Baeyer³⁾ angegebenen Vorschrift.

1800 g französisches Terpentinöl wurden mit einer Lösung von 4200 g Permanganat in 60 L Wasser in geeigneter Weise geschüttelt bis zur Entfärbung des Permanganats; es wurde dabei Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach ca. 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln war die Operation beendet. Nun wurde die Flüssigkeit erhitzt und vom Manganschlamm abfiltrirt: Das erkaltete Filtrat wurde angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die Ausbeute betrug ca. 1300 g Rohproduct. Dieses Letztere wurde in wenig Wasser mittels Bicarbonat gelöst und das sich dabei abscheidende nopinsaure Natrium abgesaugt. Alsdann wurde die Lösung zur Entfernung der neutralen Bestandtheile mehrmals ausgeäthert, angesäuert und zur Gewinnung der Rohpinonsäure mit Aether ausgezogen.

Die Rohpinonsäure wurde in flüssigem Zustande mit wenig Pottaschelösung ordentlich durchgerührt, um die starken Säuren (in der Hauptsache Pinoylameisensäure) an Alkali zu binden. Alsbald

¹⁾ Diese Berichte 29, 13 und 22.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

³⁾ Diese Berichte 29, 1912.

erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, aus welchem nach eintägigem Stehen die Krystalle durch Absaugen gewonnen wurden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser können diese weiter gereinigt werden; man erhält so inactive feste Pinonsäure vom Schmp. 105° .

Die flüssige, von den Krystallen abgesaugte Säure wurde nach dem Aufnehmen in Aether von der Alkalilösung der starken Säuren getrennt. Nach dem Absieden des Aethers erstarrte noch ein Theil, welcher wiederum durch Absaugen von der flüssigen Säure getrennt wurde.

Diese Letztere, welche stark dunkel gefärbt war, wurde nunmehr gesiedet, wobei der grösste Theil unter 21 mm Druck bei $190-195^{\circ}$ überging. Die optische Activität des zunächst flüssigen Destillates betrug $+15^{\circ}$ (im dm-Rohr); nach einigem Stehen krystallisirten noch gewisse Mengen fester Säure aus, nach deren Absaugen eine Zunahme der optischen Activität der flüssigen Säure constatirt werden konnte. Es wurden Präparate erhalten, welche bis zu $+19^{\circ}$ drehten. Diese optisch active Pinonsäure, welche ohne Zweifel noch etwas inactive Säure enthält, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, im Uebrigen verhielten sich beide Säuren bezüglich ihrer Derivate, Umwandlungsproducte und Abbau vollständig gleich.

Es sei hier noch bemerkt, dass einige Male feste Pinonsäure erhalten wurde, welche im geschmolzenen Zustande im dm-Rohr $+ca. 2^{\circ}$ drehte; die übrigen krystallisirten Präparate erwiesen sich als inactiv.

Zu den folgenden Versuchen wurde für die inactive Reihe die feste, für die active Reihe die flüssige Pinonsäure verwendet.

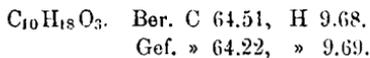
Inactive Pinolsäure.

Bombenröhren wurden je mit einer Lösung von 8 g fester Pinonsäure und 10 g Kalihydrat in 20 g Alkohol 6—7 Stunden auf $185^{\circ}-200^{\circ}$ erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich schwacher Druck. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde ca. $\frac{3}{4}$ Stunden mit Wasserdampf behandelt, wodurch der in dem Oel enthaltene Alkohol entfernt wird. Nach dieser Operation zeigt das Reductionsproduct die Eigenschaft, sich unverändert im Vacuum sieden zu lassen, und es kann die Pinolsäure auf diese Weise gewonnen werden. Wird dagegen das Product nicht mit Wasserdampf behandelt, sondern direct nach der Isolirung gesiedet, so wird dabei Wasser abgespalten, und man erhält das Lacton, resp. die ungesättigte Pinocampholensäure. Dieses Verhalten rührt wahrscheinlich davon her, dass das durch den Alkoholgehalt bedingte längere Erhitzen des nicht mit Wasserdampf behandelten Reductionsproductes bei der Destillation die Wasserabspaltung befördert. Sicher konnte jedoch dieser Grund nicht fest-

gestellt werden, da durch Sieden gewonnene feste Pinolsäure nur in einzelnen Fällen, nicht immer, beim längeren Erhitzen und Sieden für sich Wasser abspaltete.

Bei der Destillation der Roh-Pinolsäure muss mit grosser Vorsicht gearbeitet werden, da die Flüssigkeit beim Erwärmen im Vacuum anfänglich stark schäumt; durch Reguliren des Luftzutrittes wird ein Uebersteigen vermieden. Unter 20 mm Druck geht zwischen 195—205° eine äusserst dickflüssige, farblose Säure über. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der angewendeten Pinonsäure.

Nach einigem Stehen, schneller beim Impfen mit fester Pinolsäure, erstarrt das Destillat grösstentheils. Durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Essigester-Ligroïn wird die Pinolsäure rein erhalten. In heissem und kaltem Wasser ist die Säure ziemlich gleich schwer löslich. Beim Verdunsten der gesättigten wässrigen Lösung im Exsiccator kann dieselbe ebenfalls krystallinisch erhalten werden. In beiden Fällen bildet die Säure verfilzte Nadelchen vom Schmp. 99—100° (unter vorhergehender Erweichung). Optisch inactiv.



Die Säure ist in Alkohol, Essigester und Aether leicht löslich, unlöslich in Ligroïn.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat keinen Niederschlag; die nicht zu verdünnte Lösung des Ammoniumsalses giebt mit Kupferacetat einen Niederschlag, der sich in viel Wasser wieder löst, keinen Niederschlag mit Silbernitrat, Calcium- und Baryum-Chlorid. Einigermaassen charakteristisch ist das Bleisalz. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Bleinitrat einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und sich in der Kälte wieder krystallinisch abscheidet.

Die wässrige Lösung der Säure ist gegen Permanganat ziemlich beständig; Letzteres wird erst bei längerem Erwärmen reducirt. 2.5 g inactive Pinolsäure wurden in verdünnter Sodalösung mit 2 g Permanganat so lange erwärmt, bis Entfärbung eingetreten war. Das durch Ansäuern und Ansäuern gewonnene Oxydationsproduct gab mit Semicarbazidchlorhydrat quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 206—207°, welches sich als identisch erwies mit dem Pinonsäuresemicarbazon. Beim Zusammenschmelzen beider trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

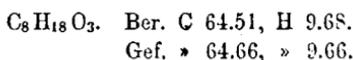


Es ist somit erwiesen, dass durch die Einwirkung des Kalihydrates keine Umlagerung der Pinonsäure bewirkt wird.

Active Pinolsäure.

Die Darstellungsweise dieser Säure ist genau dieselbe, wie die der inactiven Pinolsäure. Angewendet wurde in diesem Falle als Ausgangsmaterial die flüssige, optisch active, bei Anwendung von französischem Terpentinöl rechtsdrehende Pinonsäure, deren Gewinnung oben beschrieben ist.

Nach dem Behandeln mit Wasserdampf wurde das Product in vacuo gesiedet. In einem Falle wurde eine besonders gut siedende Pinolsäure in einer Ausbeute von 55 pCt. erhalten, deren Sdp. unter 25 mm Druck bei 198—200° lag; doch enthielten die höher siedenden Antheile auch noch beträchtliche Mengen der Säure. Nach dem Erstarren wurde dieselbe auf Thon abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Wohl ausgebildete Nadelchen vom Schmp. 114—115°. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem nahezu unlöslich; dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der inactiven Säure, welche beim Erkalten der heissgesättigten Lösung nicht auskrystallisirt, und es ist dadurch eine Trennung der beiden Säuren ermöglicht, welche man bei der Reduction der flüssigen Pinonsäure zunächst als Gemisch erhält.

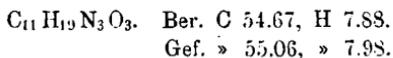


Die Säure ist optisch activ, eine 33-proc. alkoholische Lösung drehte in dm-Rohr —7°.

In ihren übrigen Lösungsverhältnissen und in ihren Salzen verhält sich die active Säure wie die inactive.

5 g der Säure wurden mit 4 g Permanganat in wässriger Lösung in der Wärme oxydirt. Da die gebildete Pinonsäure nicht erstarren wollte, wurde das Semicarbazon dargestellt, welches auch quantitativ erhalten wurde. Der Schmp. lag bei 206—207°, es war somit die ursprüngliche Pinonsäure zurückerhalten worden.

Analyse des Semicarbazons:



Inactive Pinocampholensäure.

Krystallisirte Pinonsäure wird in derselben Weise mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, wie dies für die Darstellung der inactiven Pinolsäure angegeben ist. Nachdem die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert ist, wird der getrocknete Aetherrückstand, ohne vorher mit Wasserdämpfen behandelt zu sein, im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei gehen unter Wasserabspaltung ca. 40—45 pCt. der angewendeten Pinonsäure unter 20 mm Druck bei 130—165° über. Der Rückstand ist harziger Natur.

Die Destillation muss in diesem Falle noch vorsichtiger ausgeführt werden, als bei der Darstellung der Pinolsäure, da durch den Alkoholgehalt und die Wasserabspaltung ein heftiges Schäumen bedingt ist, es muss langsam erhitzt werden. Manchmal findet eine plötzliche Wasserabspaltung über dem Siedepunkt der Campholensäure statt und ein Theil der Flüssigkeit wird mit übergerissen; in diesem Falle werden durch nochmalige Destillation die harzigen Theile entfernt. Es wurden sehr vereinzelte Destillationen beobachtet, bei denen keine Wasserabspaltung erfolgte, sondern Pinolsäure überging; bei nochmaliger Destillation dieser unter langsamem Anheizen fand dann ziemlich regelmässige die Wasserabspaltung statt.

Das unter 20 mm zwischen 130–165° übergehende Product besteht zum grössten Theil aus Pinocampholensäure, der etwas Lacton beigemischt ist. Das Oel wird mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Uebergegangene vom Wasser getrennt, in wasserfreiem Aether aufgenommen und die Campholensäure durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas als Ammoniumsalz gefällt. Die Aetherlösung enthält das Lacton.

Die aus dem abgeseugten und mit Aether gewaschenen Ammoniumsalz vorsichtig in Freiheit gesetzte Campholensäure wurde unter vermindertem Druck gesiedet. Sdp. 13 mm 140–141°, 17 mm 144–145° (uncorr.). Die Ausbeute an reiner Campholensäure beträgt 20–30 pCt. der angewendeten Pinonsäure.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.59.
Gef. » 71.53, » 9.59.

Spec. Gew. 0.9925 bei 17°; n_D 1.46702; $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$ |[—]. Ber. 47.34. Gef. 46.97.

Der früheren Beobachtung entsprechend, dass krystallisirte Pinonsäure öfters mit geringen Mengen activer Säure krystallisirt, wurde bei Verwendung einer solchen eine schwach links drehende Pinocampholensäure daraus erhalten; es wurden Drehungen der Letzteren bis zu $-1^\circ 50'$ beobachtet.

Die Säure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, klar löslich in nicht zu verdünnter Sodalösung. Permanganat wird sofort entfärbt. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht dieselbe in das Pinodihydrocampholenlacton über. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes werden durch Kupferacetat, Silbernitrat und Bleiacetat die entsprechenden Salze gefällt. Die Oxydation der Säure machte Schwierigkeiten, da neben der schlechten Ausbeute an Oxydations-Producten der Umstand hinzu kam, dass nicht allzu viel Material zur Verfügung stand; doch konnte immerhin die Identität der Abbauproducte mit denen der α -Campholensäure festgestellt werden.

10 g der Säure wurden in Sodalösung unter Eiskühlung mit verdünnter Chamäleonlösung oxydirt, bis Letztere nur noch langsam verbraucht wurde. Dann wurde durch Erhitzen, Abfiltriren, Ansäuern und Ausäthern das Product gewonnen. Da die Dioxysäure nicht isolirt werden konnte, wurde das Oel destillirt, um nach der bei der Aboxydation der α -Campholensäure¹⁾ gegebenen Methode die entsprechende Pinonsäure zu erhalten. Das unter 20 mm bei 175—200° übergegangene Oel wurde mit Semicarbacid-Natriumacetatlösung und Alkohol behandelt. Nach einiger Zeit fiel das Semicarbazon in Flocken aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dasselbe deu Schmp. 232°.

$C_{11}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 54.77, H 7.88.

Gef. » 54.93, » 8.27.

Das Semicarbazon zeigte sich als identisch mit dem Semicarbazon vom Schmp. 232° der Pinonsäure, welche durch Oxydation der α -Campholensäure erhalten wurde. Eine Mischung der Beiden zeigte keine Schmelzpunktdepression. Ueber den Abbau der diesem Semicarbazon entsprechenden Pinonsäure zu Isocamphoronsäure etc. ist loc. cit. berichtet.

Active Pinocampholensäure.

Dieselbe wurde aus der optisch activen, flüssigen Pinonsäure genau in der eben beschriebenen Weise unter Berücksichtigung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellt. Die Ausbeute ist dieselbe. Siedepunkt unter 10 mm Druck 136—138° (uncorr.), Sdp. unter gewöhnlichem Druck 248—252°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck scheint immer etwas Lacton gebildet zu werden, was daran zu erkennen ist, dass die Säure sich nach dem Sieden nicht mehr klar in Sodalösung löst, daher auch die Siedepunktdepression (α -Campholensäure siedet bei 256°).

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.36, » 9.59.

Spec. Gew. 0.9897 bei 20°; n_D 1.47096.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$ $\left[\begin{array}{l} \text{—} \\ \text{—} \end{array} \right]$. Ber. 47.34. Gef. 47.45.

Drehung im dm-Rohr — 27° 45'. Was die letztere Zahl anbetrifft, so differirte dieselbe bei Präparaten verschiedener Darstellungen um einige Grade. Es ist dieses Verhalten insofern erklärlich, als die angewendete, flüssige, active Pinonsäure immer noch gewisse wechselnde Mengen inactiver Säure enthielt.

Die übrigen Eigenschaften waren vollständig identisch mit denen der inactiven Pinocampholensäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wurde das inactive Pinodihydrocampholenlacton erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 3015.

Bei der Oxydation mit Permanganat konnte auch hier das bei 231—232° schmelzende Semicarbazon der Pinonsäure isolirt werden. Wurde die mit Permanganat anoxydirte Säure mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt, so liess sich aus den Oxydationsproducten mittels des Kupfersalzes die bei 166° schmelzende Isocamphoronsäure isoliren.

Pinodihydrocampholenlacton.

Beide Pinolsäuren und Pinocampholensäuren gehen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in dasselbe inactive Lacton über. Zur Reinigung wurde das Lacton in Aether aufgenommen und die Jodwasserstoffsäure mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wurde zur Entfernung der letzten Spuren Jod mit Silberacetat kurze Zeit digerirt, das Lacton mit Wasserdampf übergetrieben, nochmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und unter vermindertem Druck unter Zugabe von etwas Silberacetat destillirt.

Sdp. 12 mm 128—130°, 19 mm 137—138°.

Sdp. unter gewöhnlichem Druck 254—257° ohne Zersetzung.

Farbloses Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruch, welcher vollständig ähnlich ist dem des Dihydrocampholenlactons. Optisch inactiv. Unlöslich in Wasser und in Sodalösung.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.67, 71.14, » 9.59, 9.65.

Spec. Gew. bei 18° 1.014; n_D 1.4640.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$. Ber. 45.79. Gef. 45.72.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das leicht lösliche Natriumsalz der entsprechenden Oxsäure erhalten, jedoch nicht das charakteristische Natriumsalz¹⁾, welches das Dihydrocampholenlacton liefert. Dass keine Umlagerung, bezw. Verschiebung der Hydroxyl-Gruppe beim Uebergang der Pinolsäure in das Lacton stattfindet, zeigt folgender Versuch.

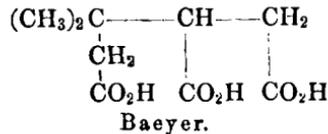
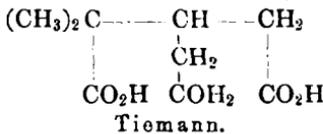
Pinodihydrocampholenlacton wurde durch Kochen mit Natronlauge aufgespalten. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, dann vorsichtig in der Kälte angesäuert und wieder ausgeäthert. Da der Aetherrückstand (Oxsäure) nicht erstarren wollte, wurde derselbe gesiedet. Die Hälfte des Destillates bestand aus einem Gemisch von Lacton und Pinocampholensäure, die andere Hälfte liess sich unzersetzt destilliren und bestand aus inact. Pinolsäure. Der Schmp. derselben lag nach dem Umkrystallisiren bei 99—100°.

Nach den vorstehenden Thatsachen scheint es nicht zweifelhaft zu sein, dass die aus Pinonsäure erhaltene Pinolsäure, Pinocampholensäure und das Pinodihydrocampholenlacton dieselbe chemische Struc-

¹⁾ Diese Berichte 30, 406.

tur besitzen wie die Oxydihydrocampholensäure, die α -Campholensäure und das Dihydrocampholenlacton, welche ihrerseits wieder in Pinonsäure übergeführt werden können. Die Unterschiede, welche sich im verschiedenen Verhalten der Oxysäuren, sowie in den Schmelzpunkten der Glieder der beiden Reihen und in denen von einzelnen Derivaten ergeben haben, sind, da die Aboxydationsproducte dieselben sind, lediglich auf Raumisomerien (cis- und cis-trans-Isomerie) zurückzuführen; dieselben können bei der Frage nach der Anordnung der Kohlenstoffatome zunächst vernachlässigt werden.

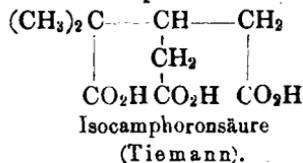
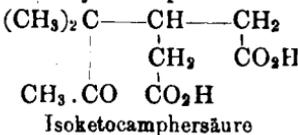
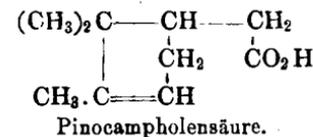
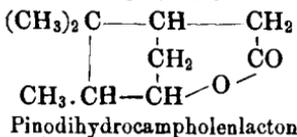
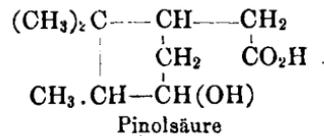
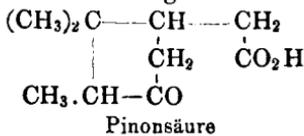
Ein wesentlicher Punkt für die Beurtheilung der Constitution der Pinonsäure ist die Sicherstellung derjenigen der Isocamphoronsäure. Für die Letztere sind von Ferd. Tiemann und A. v. Baeyer verschiedene Formeln aufgestellt worden.



In letzter Zeit hat Perkin jun.¹⁾ die Synthese einer Säure ausgeführt, welche die Constitution der von A. v. Baeyer befürworteten Isocamphoronsäureformel besitzen musste. Nach Perkin's Untersuchung waren die beiden Säuren jedoch nicht identisch.

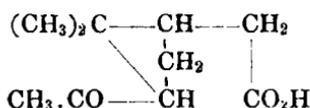
Diese Thatsache, sowie der Uebergang der Isocamphoronsäure unter Kohlenoxydabspaltung in Terpenylsäure²⁾ sprechen für die Tiemann'sche Auffassung der Isocamphoronsäure-Constitution, da eine dritte Formel ausserdem nicht in Betracht kommen kann.

Unter Zugrundelegung dieser lassen sich die Umwandlungs- und Abbau-Producte der Pinonsäure in Uebereinstimmung mit den entsprechenden Campherderivaten in zwangloser Weise im Sinne der von Tiemann aufgestellten Pinonsäureformel erklären.

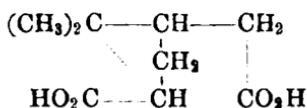


¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 897—904. ²⁾ Tiemann, diese Berichte 29, 2612.

Die von A. v. Baeyer befürwortete Formel der Pinonsäure (der Uebersichtlichkeit halber nach obigem Schema aufgezeichnet)



lässt sich mit den oben angeführten Thatsachen, betreffend das Verhalten der Alkoholsäure, die Lactonbildung und den Uebergang in die Isoketocampfersäure und die Isocamphoronsäure kaum vereinigen. Andererseits trägt die Baeyer'sche Pinonsäureformel verschiedenen Thatsachen, z. B. dem Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure¹⁾, deren Constitution



nach der Baeyer'schen Untersuchung festzustehen scheint, mehr Rechnung, als die von Tiemann aufgestellte, bei welcher man eine tiefgreifende Umlagerung annehmen muss, um diesen Uebergang zu erklären.

Die endgültige Aufklärung der Constitution des Pinens und der Pinonsäure scheint daher noch keineswegs abgeschlossen zu sein und wird noch grösserer Arbeit bedürfen.

Aus dem chemischen Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

435. W. Dieckmann: Ueber die Acetessigester-Condensation und ihre Umkehrung.

Mith. aus dem chem. Laborat. der kgl. Acad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Bei Versuchen über die Alkylierung von cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe nach der Conrad-Limpach'schen Methode habe ich die zunächst auffallende Beobachtung²⁾ gemacht, dass neben den normalen Alkylderivaten in wechselnder, bisweilen vorwiegender Menge die aus diesen unter Ringsprengung und

¹⁾ Diese Berichte 29, 1911.

²⁾ Dieckmann. Habilitationsschrift S. 71 (München, 1900).