

**259. P. Lipp: Notiz über Pinan<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]

(Eingegangen am 19. Mai 1925.)

Unlängst teilte N. D. Zelinsky die überraschende Beobachtung mit<sup>2)</sup>, daß sich *l*- $\alpha$ -Pinen im Kontakt mit palladiniertem Asbest bei 190 bis 200° in Kohlendioxyd-Atmosphäre zu Pinan und Cymol disproportioniert. Im Anschluß daran wird gezeigt, daß das so gewonnene Pinan identisch ist mit einem nach Sabatier und Senderens oder mit Palladium bei 200° gewonnenen Dihydro-pinen, sich dagegen in seinen physikalischen Konstanten etwas unterscheidet von Pinan-Präparaten, die bei niedrigeren Temperaturen (155–158°) mittels Nickel- oder Palladium-Kontakts gewonnen sind. Das höhere Inkrement der Molekularrefraktion bei den letzteren führt Zelinsky zu der Vermutung, daß bei der Hydrierung von Pinen unter gewissen Bedingungen der Tetramethylen-Ring des Picean-Systems isomerisiert wird zum Trimethylen-Ring, daß also Pinan-Präparate mit hohem Molekularrefraktions-Wert möglicherweise keine wahren Pinen-Abkömmlinge mehr sind.

Das von Zelinsky angeschnittene Problem der Pinen-Hydrierung ist aber, wie ich glaube, schon vor zwei Jahren im wesentlichen gelöst worden. In einer Mitteilung: A. Lipp †: „Über Pinan“<sup>3)</sup>, stellte ich damals das Material einer Reihe von Untersuchungen zusammen, die auf Anregung meines Vaters unternommen waren und sich in der Hauptsache mit dem Studium der chemischen Eigenschaften der verschiedenen Pinan-Sorten befaßten. Durch den oxydativen Abbau konnte dabei gezeigt werden, daß sowohl das nach den milden Methoden der Edelmetall-Katalyse gewonnene Pinan bei der Oxydation typische Pinen-Abbauprodukte lieferte (Methyl-nopinol, Pinonsäure, Terebinsäure), als auch das bei rund 220° nach der Nickel-Katalyse hergestellte (Terebinsäure und — mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit — Nor-pinsäure). Der Unterschied in den physikalischen Konstanten der Pinane mußte also durch ihre Stereoisomerie bedingt sein, was ohne weiteres einleuchtet, wenn man in Betracht zieht, daß bei der Hydrierung von Pinen ein neues Asymmetrie-Zentrum geschaffen wird und damit die Möglichkeit zur Bildung von Diastereomeren gegeben ist. Die Zusammenstellung der bis dahin bekannt gewordenen Pinan-Konstanten ließ erkennen, daß für ein nach Sabatier gewonnenes Pinan meist etwas geringere Dichten und Brechungsindices gefunden werden als für das durch Platin-Katalyse hergestellte Hydrierungsprodukt, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die v. Auwers<sup>4)</sup> und Skita<sup>5)</sup> in ähnlichen Fällen bereits gemacht hatten.

Bei längerer Berührung mit dem Nickel-Kontakt bei höherer Temperatur erfährt auch fertiggebildetes Pinan eine tiefgreifende Veränderung seines Moleküls, wie damals gezeigt werden konnte<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Bemerkungen zur Veröffentlichung von N. D. Zelinsky: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, IV.: Kontakt-Umwandlung des  $\alpha$ -Pinens, ein Beitrag zur Kenntnis des Dihydro-pinens, B. 58, 864 [1925].

<sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> B. 56, 2098 [1923].    <sup>4)</sup> A. 420, 91 [1919].

<sup>5)</sup> B. 53, 1792 [1920].    <sup>6)</sup> l. c., S. 2103.