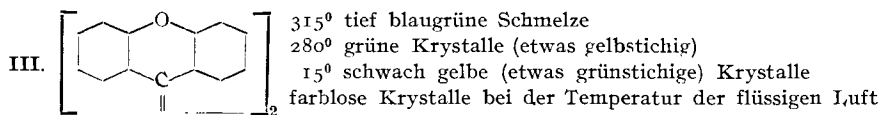


die Farbe ist so intensiv, daß die Schmelzen bei einer Schichtdicke von 4 mm kaum durchsichtig sind<sup>5)</sup>.

Eine Lösung von 0.15 g Dixanthylen in 17 ccm Phthalsäure-dimethylester (Sdp. 282°) ist bei ihrem Siedepunkt tief blaugrün; läßt man erkalten, so krystallisiert aus der übersättigten, etwas fluoreszierenden Lösung (sie ist gelb, etwas grünstichig) Dixanthylen unverändert wieder aus. (Man arbeitete im CO<sub>2</sub>-Strom.)

Sicherlich muß das analoge Verhalten des Dixanthylens und des Bi-anthrone in der Wärme auf ein und dieselbe Ursache zurückgeführt werden, was gegen die Hypothese von R. Wizinger spricht.

Durch eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung haben wir die Frage zu beantworten versucht, ob zwischen der thermischen Unbeständigkeit gewisser Hexaaryl-äthane und dem thermochromen Verhalten entsprechender Verbindungen der Äthylen-Reihe Beziehungen bestehen, und werden darüber berichten.



## 78. I. L. Kondakow: Über die Produkte der Chlor- und Brom-Addition an Pinene und deren Entchlorung.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Karls-Universität in Prag.]

(Eingegangen am 30. Januar 1928.)

Die unter obigem Titel auf S. 38ff. des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift abgedruckte Mitteilung von O. Aschan nötigt mich, an die von mir vor mehr als 20 Jahren ausgesprochene Ansicht zu erinnern, daß alle Haupteigenschaften des Pinene einerseits durch seine sterische Konfiguration, andererseits durch die Lage seiner Doppelbindung bestimmt werden, während seine Brückenbindung nur an sekundären Umwandlungen von primären Reaktionsprodukten des Pinene teilnimmt und eine ganze Reihe von diesen Umwandlungen bedingt<sup>1)</sup>.

Diese Auffassung wurde ausgesprochen zu einer Zeit, als bestimmte Vorstellungen über die räumliche Lage der Gruppen im Molekül des Pinene und über die Beziehungen vieler seiner chemischen Eigenschaften noch nicht existierten. An Hand der Literatur wurde gezeigt, von wie verschiedenartigen Erwägungen die einzelnen Forscher sich leiten ließen, um den Mechanismus der Bildung auch nur der wichtigsten Pinene-Derivate zu erklären.

In einem ausführlichen historischen Abriß der Chemie des Pinene, den ich 10 Jahre später verfaßte<sup>2)</sup>, habe ich neue Daten angeführt, die den oben erwähnten Zustand bestätigen. Auch später habe ich mich noch wiederholt

<sup>5)</sup> Man tauche die Substanz (im CO<sub>2</sub>-Strom) in ein vorgewärmtes Bad von 320° und nehme sie, nachdem sie geschmolzen ist, wieder aus dem Bade, um so durch schnelles Arbeiten eine thermische Zersetzung möglichst zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **29**, 1225 [1905].

<sup>2)</sup> Dorpat, Universitätsschrift **1915**, 15. März.

mit der gleichen Frage beschäftigt<sup>3)</sup>; jetzt möchte ich die Aufmerksamkeit der Forscher nochmals auf diese Frage lenken, weil O. Aschan im historisch-theoretischen Teil seiner Arbeit zur Erklärung der Einwirkung von Chlor, Brom und Säuren auf Pinen sich von denselben Vorstellungen leiten läßt, wie in seinen Artikeln aus dem Jahre 1915<sup>4)</sup>. Genau die gleiche Erklärung wie Aschan geben, ohne Bezugnahme auf die Literatur, Brus<sup>5)</sup> und andere für die Einwirkung des Chlors auf Pinen.

Ich betone zunächst, daß ich in meinem oben zitierten Artikel — allerdings nur mit Worten — auseinandergesetzt habe, welche räumliche Konfiguration das Pinen besitzt. Der bildliche Ausdruck, den darauf Aschan<sup>6)</sup> für das Pinen gegeben hat, entspricht vollkommen dem von mir umschriebenen. Nametkin erteilt dem Pinen und den Pinan-Derivaten die gleiche Konfiguration, ebenfalls ohne irgendwelche Erwähnung der Literatur<sup>7)</sup>. Ferner wurde a. a. O. auch erklärt, warum die primären Anlagerungsprodukte verschiedener anderer Moleküle mit Pinen unbeständig sind; ferner ihr Übergang in Camphan- und Fenchan-Derivate erläutert und dargetan, warum, entgegen der Erwartung, aus solchen Zwischenprodukten das Wasserstoffatom an der Brückenbindung nicht abgespalten wird. Hier ist also die sog. „Brückenkopf-Regel“ zuerst formuliert worden, nicht nur für die Pinan-Reihe, sondern ganz allgemein. Drittens ist der Mechanismus der Bildung des Sobrerols aus Pinen, nämlich die Isomerisierung des Glykols aus dem  $\alpha$ -Pinen, klargestellt worden. Eine solche Erklärung wurde durch die weitere Geschichte des Sobrerols bestätigt. Eine scheinbare Anomalie ist die von Nametkin und Jarzewa festgestellte Bildung von Sobrerol und Pinol bei der Hydratation des nach Prileshajew erhaltenen Pinen-oxyds<sup>8)</sup>; die von den Autoren hierfür gegebene Erklärung, welche eine Isomerisation des Pinen-oxyds zunächst zu Pinol und weiterhin dann zu Sobrerol voraussetzt, ist gezwungener, als die sich auf obige These gründende Deutung. Augenscheinlich wird das Pinen-oxyd zunächst unter Bildung von Pinen-glykol hydratisiert, das sich dann in Sobrerol umlagert, welches bekanntlich zu Pinol dehydratisiert wird. Viertens habe ich dort schon eine Erklärung für den Verlauf der Bildung des sog. Pinen-dibromids (Tricyclen-dibromids) und weiterhin des sog. Fenchen-dibromids aus Fenchen gegeben<sup>9)</sup>. Diese Erklärung darf von verschiedenen Seiten, besonders auch von Aschan und Brus, als vollkommen bestätigt gelten.

Ich halte es deshalb für überflüssig, noch weitere Tatsachen anzuführen, welche die anfangs aufgestellte These bekräftigen; aber ich möchte dem Gesagten einige Worte über die Methoden der Chlorierung und Bromierung des Pinens hinzufügen. Die von Aschan beschriebene Chlorie-

<sup>3)</sup> Parfumerie moderne **16**, 5 [1923], **18**, 181, 212 [1926]; Caoutchouc et Gutta-percha **21**, 12163, 12489 [1924], **22**, 12838, 12870, 12952 [1925]; Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 726, 1045 [1925].

<sup>4)</sup> Oefvers. af Finska Vetensk. Societ. förhandl. **57** [4/5. 1915]; **58** [20/12. 1915]; **C. 1918**, II 952, 953. <sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1507 [1925].

<sup>6)</sup> **C. 1921**, III 629; Naftenföreningar, Terpener och Kamfer-arter (Helsingfors 1926), S. 267. <sup>7)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **54**, 177 [1922].

<sup>8)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **55**, 521 [1924]; **C. 1925**, II 715.

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 277 [1909].

rung des Pinens stimmt vollkommen überein mit der von mir angegebenen<sup>10)</sup>. Die Bromierung des Pinens mit Bromdampf entspricht ebenfalls genau der von mir beschriebenen Methode<sup>11)</sup>. Endlich sind krystallisierte Chlorderivate des Pinens bei Versuchen zur Abwehr von chlor-haltigen Gaskampfstoffen, mittels Terpentinöls erhalten worden<sup>12)</sup>. Die Versuchsdaten über diese Verbindungen wird, wie ich hoffe, Hr. S. Saprykin hier veröffentlichen.

28. Januar 1928.

**79. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg:**  
**Über die Anzahl der isomeren Chlor-äpfelsäuren.**  
**(Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms, VII.)<sup>1)</sup>**

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]  
 (Eingegangen am 31. Januar 1928.)

Nach der Theorie von J. H. van't Hoff und A. Le Bel sind von einer Verbindung, die 2 ungleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, 2 racemische und 4 optisch-aktive Formen zu erwarten. Von den Chlor-äpfelsäuren sollten jedoch nach den Angaben der Literatur neben den beiden Racematen 6 optisch-aktive Formen existieren.

Optische Antipoden der Chlor-äpfelsäure I von W. Lossen haben einerseits A. Sonn und W. Rosinsky<sup>2)</sup> durch Spaltung mit Brucin erhalten. R. Kuhn und R. Zell<sup>3)</sup> gewannen andererseits eine optisch-aktive Chlor-äpfelsäure durch Addition von Chlorwasserstoff an (–)-Äthylendioxyd-dicarbonensäure. Diese hätte mit einer der beiden Säuren von A. Sonn und W. Rosinsky identisch sein sollen, weil die *d,l*-Äthylendioxyd-dicarbonensäure durch Anlagerung von Salzsäure in Chlor-äpfelsäure I übergeht. Das war aber nicht der Fall, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht:

Autoren	Schmp. (°)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> i. Wasser (°)	Gibt durch	
			Hydrolyse:	Reduktion:
A. Sonn und W. Rosinsky ..	153	+ 14.0	<i>d</i> -Weinsäure	<i>d</i> -Äpfelsäure
R. Kuhn und R. Zell .....	165–166	– 7.5	„	„

Demnach würden sich von der Chlor-äpfelsäure I zwei Paare von optischen Antipoden ableiten, und von den rechtsdrehenden Komponenten würde die eine durch Hydrolyse *d*-Weinsäure, die andere aber *l*-Weinsäure liefern.

Da Isomerien, die auf Einschränkung der freien Drehbarkeit einer C-C-Bindung beruhen, in der Tat vorkommen<sup>4)</sup>, haben wir die Angaben von

<sup>10)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **20**, 141, 148 [1888]; B. **21**, Ref. 439, 440 [1888]; Jahresber. Chem. **1889**, 756.

<sup>11)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 619 [1887]; C. **1890**, I 14; Jahresber. Chem. **1890**, 879.

<sup>12)</sup> Otčet Imp. Jurjevskago Univ. za **1915**, 36, 52.

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung: B. **60**, 1565 [1927].

<sup>2)</sup> B. **58** 1688 [1925].

<sup>3)</sup> B. **59**, 2514 [1926].

<sup>4)</sup> Bei *o*-substituierten Diphensäuren.