

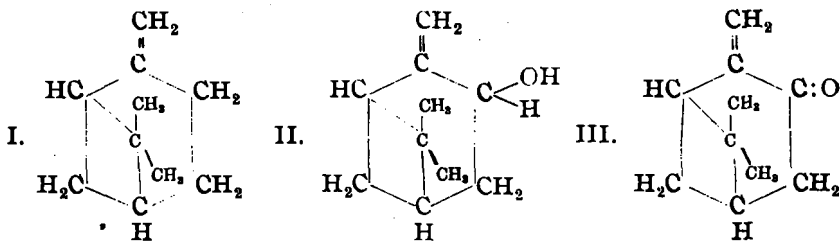
### 167. Harry Schmidt: Zur Kenntnis des optisch aktiven Pino-carveols, II. Mitteil.: Autoxydation des $\beta$ -Pinen.

[Aus d. Laborat. d. Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook.]  
(Eingegangen am 28. März 1930.)

Die grundlegenden Arbeiten von A. Blumann und O. Zeitschel<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß die Einwirkung von freiem Sauerstoff auf  $\alpha$ -Pinen und auf Limonen zur Bildung von ungesättigten Alkoholen und Ketonen führt. Aus  $\alpha$ -Pinen entstehen bekanntlich Verbenol und Verbenon und aus Limonen Carveol und Carvon. H. Wienhaus<sup>2)</sup> hat diese Reaktion an einer größeren Zahl hydro-aromatischer Verbindungen studiert und ist zu dem Resultat gekommen, daß die „Autoxydation und katalytische Oxydation von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer Äthylen-Bindung im Ring in der Hauptsache so verläuft, daß die Äthylen-Bindung erhalten bleibt und der Sauerstoff eine benachbarte Methylengruppe unter Bildung von ungesättigtem Alkohol und Keton angreift.“ Ähnliche Oxydations-Ergebnisse erzielt man mit Chromtrioxyd in bestimmten Lösungsmitteln<sup>3)</sup>. Auch bei dem Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff Cedren führt die Autoxydation zu analogen Reaktionsprodukten, wie kürzlich von A. Blumann<sup>4)</sup> und Mitarbeitern gefunden wurde.

Bei Terpen-Verbindungen mit semicyclischer Lage der Äthylen-Bindung wird durch die Autoxydation und Chromsäure-Oxydation die Doppelbindung leicht selbst angegriffen. So entstehen nach Wallach<sup>5)</sup> beim Schütteln mit Luft aus  $\beta$ -Phellandren  $\Delta^2$ -Isopropyl-cyclohexenon und aus  $\beta$ -Terpinen Cuminaldehyd. W. Treibs und H. Schmidt<sup>6)</sup> erhielten bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure-anhydrid-Lösung aus Sabinen Cuminaldehyd und aus Fenchon Fenchon-camphoron und Fenchonilaldehyd.

Man konnte daher erwarten, daß beim  $\beta$ -Pinen (I), das sich vom  $\alpha$ -Pinen durch seine semicyclische Lage der Doppelbindung unterscheidet, der freie Sauerstoff vorwiegend die Äthylen-Bindung angreift. Nicht im Einklang



hiermit steht eine Angabe von H. Wienhaus<sup>7)</sup>, der in Gemeinschaft mit H. Faber  $\beta$ -Pinen mit Sauerstoff und Osmium als Katalysator behandelte,

<sup>1)</sup> B. 46, 1178 [1913], 54, 887 [1921], 47, 2623 [1914].

<sup>2)</sup> Dissertat. Harry Schmidt, Göttingen 1925; Vortrag Ztschr. angew. Chem. 41, 627 [1928].

<sup>3)</sup> F. W. Semmler, B. 40, 3571 [1907], 47, 1141 [1914]; W. Treibs u. H. Schmidt, B. 61, 459 [1928].      <sup>4)</sup> B. 62, 1697 [1929].      <sup>5)</sup> A. 343, 20 [1905], 362, 291 [1908].

<sup>6)</sup> B. 61, 459 [1928].      <sup>7)</sup> Dissertat. Hermann Faber, Göttingen 1927.

und die entstandenen Oxydationsprodukte als Pinocarveol (II) und Pino-carvon (III) anspricht. Die Autoxydationsprodukte sind jedoch nur in so geringer Menge gefaßt worden, daß sie nicht genügend gereinigt und nur wenig charakterisiert werden konnten.

Es lag im Rahmen meiner Untersuchungen über das Pinocarveol<sup>8)</sup>, die Autoxydation des  $\beta$ -Pinens erneut zu studieren, da die Möglichkeit bestand, ein optisch aktives Pinocarveol synthetisch zu erhalten.

In der Literatur finden sich nur wenige Mitteilungen über die Einwirkung von freiem Sauerstoff auf  $\beta$ -Pinen. G. Dupont und J. Gropet<sup>9)</sup> geben an, daß es weniger autoxydabel als  $\alpha$ -Pinen sei, während L. Desalbres<sup>10)</sup> schreibt, daß die Autoxydation des  $\beta$ -Pinens schneller als beim  $\alpha$ -Pinen zu Harzen und zu einem Peroxyd führt.

Nach Versuchen im hiesigen Laboratorium läßt sich die Autoxydation von hydro-aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Salzen der Schwermetalle, insbesondere der sog. Sikkative, sehr beschleunigen<sup>11)</sup>. Leitet man Sauerstoff durch eine Lösung von  $\beta$ -Pinen und Kobaltresinat, so tritt gleichfalls kräftige Oxydation ein, und der Kohlenwasserstoff erwärmt sich von selbst auf über 30°. An Autoxydationsprodukten bilden sich, außer einer nicht beträchtlichen Menge Harz, vorwiegend optisch aktives Pinocarveol und gleichfalls aktives Pinocarvon. Das Pinocarveol läßt sich aus dem Oxydationsgemisch quantitativ über den Borsäure-ester nach der vorzüglichen Methode von O. Zeitschel<sup>12)</sup> abscheiden, während das Keton leicht an neutrales Sulfit geht und hieraus zum großen Teil regeneriert werden kann. Der Beweis, daß wirklich Pinocarveol und Pinocarvon vorliegen, wurde durch genauen Vergleich mit dem Pinocarveol aus den Nachläufen des Öles von Eucalyptus globulus erbracht<sup>13)</sup>. Die physikalischen Konstanten beider Pinocarveole stimmen gut überein. Während jedoch letzterer Alkohol optisch linksdrehend ist, zeigt das Pinocarveol aus  $\beta$ -Pinen fast gleich starke Drehung nach rechts. Die Autoxydation des  $\beta$ -Pinens führt zu dem optischen Antipoden des Pinocarveols aus Eucalyptus-globulus-Öl. Wie dieser Alkohol, bildet das Pinocarveol aus  $\beta$ -Pinen ein schön krystallisierendes Phenylurethan, aus dem es sich rein gewinnen läßt. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure entsteht ein dimolares Hydrat vom gleichen Schmelzpunkt wie das Pinocarveol-Hydrat aus dem Öl von Eucalyptus globulus. Auch die Umlagerung in Pinocamphon läßt sich glatt durchführen<sup>14)</sup>. Durch Mischen gleicher Teile Links- und Rechts-Form erhält man inaktives Pinocarveol<sup>15)</sup>. Die Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

<sup>8)</sup> Harry Schmidt, Zur Kenntnis des optisch aktiven Pinocarveols, B. 62, 2945 [1929].

<sup>9)</sup> Bull. Inst. du Pin 58, 101 [1929]. <sup>10)</sup> Bull. Inst. du Pin 53, 208 [1925].

<sup>11)</sup> A. Blumann und Mitarbeiter, B. 62, 1697 [1929].

<sup>12)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 444640 und Zusatz-Pat. 448419; vergl. auch: Chem.-Ztg. 52, 898 [1928]. <sup>13)</sup> B. 62, 2945 [1929].

<sup>14)</sup> Harry Schmidt: Umlagerung des Pinocarveols und des Sabinols, B. 62, 103 [1929].

<sup>15)</sup> Über das *inakt.* Pinocarveol von Wallach, vergl. S. 1134.

|  | Sdp. 750° | Schmp. ° | $d^{20}$ | $\alpha_D^{20}$ | $n_D^{20}$ | Schmp. d. Phenyl-urethans <sup>16)</sup> | Schmp. des Hydrats |
|--|-----------|----------|----------|-----------------|------------|--|--------------------|
| <i>l</i> -Pinocarveol aus Eucalyptus-globulus-Öl ..    | 208—209   | +7       | 0.981    | —61             | 1.49961    | 88—90                                    | 190—191            |
| <i>d</i> -Pinocarveol aus autoxydiertem $\beta$ -Pinen | 208—209   | +7       | 0.9815   | +59             | 1.49930    | 88—90                                    | 190—191            |
| <i>inakt.</i> Pinocarveol .....                        | —         | —        | —        | —               | —          | 95—96                                    | 176—177            |

Außer dem rechtsdrehenden Pinocarveol enthalten die alkoholischen Autoxydationsprodukte des  $\beta$ -Pinen einen höher siedenden linksdrehenden Alkohol von verbenol-artigem Geruch, der sich durch fraktionierte Destillation anreichern läßt. Ob es sich um *l*-Verbenol handelt, dessen Entstehung durch im  $\beta$ -Pinen noch vorhandenes  $\alpha$ -Pinen leicht erklärt werden kann, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die bisherigen Versuche sprechen dafür, daß der linksdrehende Alkohol ein mit *d*-Pinocarveol stereoisomerer Alkohol ist, da bei der Oxydation Pinocarvon entsteht und kein Verbenol nachgewiesen werden konnte.

Neben den Pinocarveol-Alkoholen entsteht bei der Autoxydation des  $\beta$ -Pinen ein ungesättigtes Keton, das Pinocarvon (III). Das Pinocarvon ist optisch linksdrehend, hat verbenon-artigen Geruch und bildet ein schön krystallisierendes Oxim und ein ebenfalls gut krystallisierendes Semi-carbazon. An der Luft verharzt das Öl sehr rasch. Das gleiche Keton erhält man bei sehr milder Oxydation der alkoholischen  $\beta$ -Pinen-Autoxydationsprodukte. Als bestes Oxydationsmittel erwies sich eine Lösung von Chromtrioxyd in Aceton. Wendet man diese Oxydationsmethode auf *l*-Pinocarveol aus Eucalyptus-globulus-Öl an, so kommt man zu einem *d*-Pinocarvon, welches der optische Antipode des *l*-Pinocarvons aus autoxydiertem  $\beta$ -Pinen ist. Es bildet mit diesem gleichschmelzende Oxim- und Semi-carbazon-Derivate. Die Mischung der beiden aktiven Komponenten führt zum inaktiven Pinocarvon, dessen Daten mit denen von Wallach<sup>17)</sup>, für *inakt.* Pinocarvon angegebenen gut übereinstimmen:

|  | Sdp. °  | $d^{20}$ | $\alpha_D^{20}$ | $n_D^{20}$ | Schmp. ° des Oxims | Schmp. ° d. Semi-carbazons |
|--|---------|----------|-----------------|------------|--------------------|----------------------------|
| <i>l</i> -Pinocarvon aus autoxydiertem $\beta$ -Pinen .....                          | 222—223 | 0.9881   | —15             | 1.50373    | 68—69              | 212—215                    |
| <i>d</i> -Pinocarvon aus <i>l</i> -Pinocarveol von Eucalyptus-globulus-Öl .....      | 222—223 | 0.987    | +13             | 1.50390    | 68—69              | 212—215                    |
| <i>inakt.</i> Pinocarvon durch Mischen von <i>l</i> - und <i>d</i> -Pinocarvon ..... | 222—223 | 0.988    | $\pm 0$         | —          | 98                 | 204                        |
| <i>inakt.</i> Pinocarvon von Wallach .....   | 222—224 | 0.984    | $\pm 0$         | 1.5050     | 98                 | 204                        |

<sup>16)</sup> Über die Schmelzpunkte der Pinocarveol-Phenyl-urethane vergl. S. 1133/4.

<sup>17)</sup> Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 243 [1914].

Reines optisch aktives Pinocarvon ist bisher nicht dargestellt worden. Wallach<sup>18)</sup> erhielt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig von *l*-Pino-carveol aus Eucalyptus-globulus-Öl ein Keton, das „in den Eigenschaften vom inaktiven Pinocarvon abweicht“ und kein festes Oxim bildete.

Die Ergebnisse der Autoxydation des  $\beta$ -Pinens haben die Versuche von H. Wienhaus und H. Faber bestätigt. Das jetzt leicht zugängliche optisch aktive Pinocarvon ladet zu weiteren Untersuchungen ein.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxydation des $\beta$ -Pinens mit Sauerstoff.

Das zu den Versuchen verwandte  $\beta$ -Pinen stammte aus französischem Terpentingöl. Nach mehrfacher Destillation über Natrium zeigte es folgende Konstanten:

$$\text{Sdp.}_{760} \ 165\text{—}166^\circ, \ d^{16} = 0.873, \ \alpha_D = -17.40^\circ, \ n_D^{20} = 1.47837.$$

In 1500 g  $\beta$ -Pinen wurden 150 g Kobalt-Sikkativ gelöst, und durch diese Lösung wurde 88 Stdn. lang feuchter Sauerstoff geleitet. Die Reaktionsmasse erwärmte sich von selbst auf etwa 30°. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. An flüchtigem Öl wurden 1225 g erhalten mit folgenden Eigenschaften:  $d^{16} = 0.887$ ,  $\alpha_D = -13.25^\circ$ , Acetyl-Verseif.-Zahl 47.

#### Scheidung der Oxydationsprodukte in Ketone und Alkohole.

Das gesamte Wasserdampf-Destillat wurde mit neutraler Sulfit-Lösung (1 kg Wasser, 325 g kryst. Natriumsulfit, 105 g Natriumbicarbonat) 24 Stdn. geschüttelt. Die Sulfit-Lösung wurde vom indifferenten Öl abgetrennt, 2-mal ausgeäthert und soda-alkalisch mit Dampf destilliert. Es gingen 20 g Öl über:  $d^{16} = 0.9895$ ,  $\alpha_D = -15.30^\circ$ .

Das nicht mit neutralem Sulfit in Reaktion getretene Öl wurde mit 20 g Borsäure bei schwachem Vakuum (100 mm) im Ladenburg-Kolben langsam auf etwa 120° erhitzt, bis Wasser und indifferentes Öl abdestilliert waren. Dann wurde bei 3–4 mm Vakuum und allmählicher Temperatur-Steigerung auf 150° weiter destilliert, bis so gut wie kein Öl mehr übergang. Aus dem zähflüssigen Borsäure-ester wurden durch Wasserdampf-Destillation in soda-alkalischer Lösung 120 g Öl erhalten:  $d^{16} = 0.983$ ;  $\alpha_D = +12.30^\circ$ .

Das gegen Borsäure indifferente Öl war fast reines  $\beta$ -Pinen: Sdp. 165—167°,  $d^{16} = 0.874$ ;  $\alpha_D = -16.90^\circ$ .

Die Abscheidung der Autoxydationsprodukte vom unveränderten  $\beta$ -Pinen läßt sich also in nur 2 Operationen quantitativ durchführen.

#### Untersuchung des Pinocarvons.

Das aus der neutralen Sulfit-Lösung abgeschiedene Keton war ein leichtflüssiges, verbenon-artig riechendes Öl, das sich an der Luft rasch veränderte und bereits nach 1-tägigem Stehen merklich verharzt war. Nach weiterer Reinigung über das Semicarbazon und Regenerierung aus dem Semicarbazon durch Kochen mit Phthalsäure-anhydrid und gleichzeitiger Wasserdampf-Destillation wurden folgende Konstanten ermittelt:

Sdp.<sub>760</sub> 222—223°,  $d^{16} = 0.9921$ ,  $d^{20} = 0.9881$ ,  $\alpha_D = -15^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1.50373$ . Mol.-Refrakt. gef. 44.95, ber. für  $C_{10}H_{14}O$  (Vierring 0.4, einfache Konjugation 0.83) 44.75. Die semicyclische Lage der Doppelbindung bewirkt eine weitere Exaltation.

<sup>18)</sup> A. 346, 227 [1906].

Beim Abkühlen in Äther-Kohlensäure-Mischung erstarrte das Öl kristallin. Der Taupunkt lag bei ca.  $-5^{\circ}$ .

Semicarbazon: 10 g Keton wurden in 20 g Methylalkohol gelöst und schnell unter Umrühren zu der berechneten Menge konz. wäßriger Semicarbazid-acetat-Lösung gegeben. Das Semicarbazon fiel sofort in weißen Nadeln aus<sup>19)</sup>. Es ist schwerlöslich in verd. Methylalkohol. Nach 2-maligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt zu  $212-215^{\circ}$  (unt. Zers.) ermittelt<sup>20)</sup>. Je nach der Erhitzungsart wurde der Schmelzpunkt etwas verschieden gefunden.

Oxim: Das Oxim wurde nach der von Beckmann<sup>21)</sup> für Menthon-oxim angegebenen Methode dargestellt. Es entstand quantitativ und wurde beim Eingießen in Wasser sofort fest. Aus verd. Methylalkohol krystallisierte es in watte-artig verfilzten Nadeln. Schmp.  $68-69^{\circ}$ ;  $\alpha_D$  in 10-proz. methylalkohol. Lösung =  $-2.60^{\circ}$ .

4.643 mg Sbst.: 12.350 mg CO<sub>2</sub>, 3.850 mg H<sub>2</sub>O. — 6.350 mg Sbst.: 0.470 ccm N ( $23^{\circ}$ , 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>:N.OH. Ber. C 72.73, H 9.09, N 8.48. Gef. C 72.52, H 9.28, N 8.47.

Mit überschüssigem Hydroxylamin bildete das Pinocarvon unter den angegebenen Bedingungen kein Oxamin-oxim. Es entstand dasselbe Oxim vom Schmp.  $68-69^{\circ}$ .

### Untersuchung des Pinocarveols.

100 g der über den Borsäure-ester abgeschiedenen Alkohole wurden fraktioniert destilliert:

|    | Sdp. °   | $d_{15}^{20}$ | $\alpha_D^{20}$ | g  |
|----|----------|---------------|-----------------|----|
| 1. | 205—210  | 0.980         | +30             | 14 |
| 2. | 210—212  | 0.982         | +28.5           | 35 |
| 3. | 212—215  | 0.983         | +10.8           | 33 |
| 4. | 215—218  | 0.985         | -24             | 15 |
| 5. | über 218 | —             | —               | 2  |

*d*-Pinocarveol-Phenyl-urethan: Die Fraktionen 1 und 2 wurden vereinigt, 30 g der Mischung mit der gleichen Menge Phenylisocyanat versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Das Phenyl-urethan krystallisierte allmählich aus und wurde von den flüssigen Anteilen durch Absaugen befreit: 20 g festes Rohprodukt. Aus leichtsiedendem Petroläther wurden schöne, durchsichtige Prismen erhalten, die bei  $88-90^{\circ}$  schmolzen (10 g). In alkohol. Lösung drehte das Phenyl-urethan schwach nach rechts. Aus den Mutterlaugen der Petroläther-Lösung krystallisierten weitere 6 g in zentimeterlangen Prismen, deren Schmp. bei  $79-82^{\circ}$  lag. Von Wallach<sup>22)</sup> wird der Schmelzpunkt für das *l*-Pinocarveol-Phenyl-urethan aus Eucalyptus-globulus-Öl zu  $82-84^{\circ}$  angegeben, und ich fand in meiner früheren Arbeit<sup>23)</sup> für das gleiche Phenyl-urethan den Schmp.  $84-85^{\circ}$ . Durch wiederholtes Umkrystallisieren konnte ich jetzt auch für dieses Phenyl-urethan den Schmp.  $88-90^{\circ}$  erreichen.

Obwohl die Pinocarveol-Phenyl-urethane ganz ausgezeichnet krystallisieren, sind sie doch schwer vollkommen rein mit konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Das Gleiche gilt für die Naphthyl-urethane.

<sup>19)</sup> Bringt man das Pinocarvon ohne Lösungsmittel mit der Semicarbazid-Mischung zusammen, so bilden sich braune Klumpen von Semicarbazon, die sich schlecht reinigen lassen.

<sup>20)</sup> Der Schmp.  $222^{\circ}$ , der von mir früher (B. 62, 2948 [1929]) angegeben wurde, konnte nicht erreicht werden.

<sup>21)</sup> A. 250, 330 [1889].

<sup>22)</sup> A. 346, 227 [1906].

<sup>23)</sup> B. 62, 2947 [1929].

*inakt.* Pinocarveol-Phenyl-urethan.

Gleiche Teile *d*- und *l*-Pinocarveol-Phenyl-urethan vom Schmp. 88–90°, gemischt und aus Petroläther umkrystallisiert, gaben schöne Prismen, die bei 95–96° schmolzen. Dieser Schmp. liegt wesentlich höher als ihn Wallach für ein synthetisches inaktives Pinocarveol-Phenyl-urethan (Schmp. 82–84°) angibt<sup>24)</sup>. Außer diesem, bei 82–84° schmelzenden Phenyl-urethan konnte Wallach noch ein Phenyl-urethan aus dem Rohprodukt isolieren, das bei 95° schmolz. Es ist möglich, daß dieses mit dem meinigen, bei 95–96° schmelzenden, *inakt.* Pinocarveol-Phenyl-urethan identisch ist. Wahrscheinlich ist das Wallachsche *inakt.* Pinocarveol, das aus Salzen des Pinyamins durch Umsetzung mit salpetriger Säure erhalten wurde, ein Gemisch zweier stereoisomerer Alkohole. Hierauf deuten auch die Konstanten<sup>25)</sup>. Weitere Untersuchungen müssen Klarheit in diese Frage bringen.

Spaltung des *d*-Pinocarveol-Phenyl-urethans.

10 g *d*-Pinocarveol-Phenyl-urethan vom Schmp. 88–90° wurden in der früher angegebenen Weise<sup>26)</sup> verseift. Erhalten wurden 5 g farbloses, im Geruch vom reinen *l*-Pinocarveol kaum zu unterscheidendes Öl: Sdp.<sub>760</sub> 208–209°,  $d^{15} = 0.9855$ ,  $d^{20} = 0.9815$ ,  $\alpha_D = +59^\circ$ ,  $n_D^{21} = 1.49931$ . Beim Abkühlen in Eis-Kochsalz-Mischung erstarrte das Öl glasig und wurde beim Anreiben krystallin. Der Taupunkt lag bei +7°.

*d*-Pinocarveol-Hydrat.

3 g *d*-Pinocarveol wurden mit 30 g 25-proz. Schwefelsäure 24 Stdn. geschüttelt. Das Öl war nach dieser Zeit zum größten Teil krystallin geworden. Die flüssigen Anteile wurden durch Absaugen entfernt und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schöne Prismen, die bei 190–191° schmolzen.  $[\alpha]_D^{20} = +31^\circ$ .

*inakt.* Pinocarveol-Hydrat.

Gleiche Teile *d*- und *l*-Pinocarveol-Hydrat wurden gemischt, aus heißem Wasser umkrystallisiert und sublimiert. Der Schmelzpunkt des inaktiven Hydrates lag bei 176–177°.

## Umlagerung in Pinocamphon.

15 g alkoholische Anteile von der Autoxydation ( $d^{15} = 0.983$ ,  $\alpha_D = +12.30^\circ$ ) wurden mit 0.5 g Natrium 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit Dampf abgeblasene Reaktionsprodukt roch typisch nach Pinocamphon. Schmp. des Semicarbazons 219–223°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Öl zeigte: Sdp. 207–209°,  $d^{15} = 0.962$ ,  $\alpha_D = -13.60^\circ$ .

## Oxydation des Pinocarveols mit Chromsäure.

Nach mehreren Vorversuchen wurde folgende Oxydationsmethode als am geeignetsten gefunden: 10 g reines Chromtrioxyd werden in 100 g reinem Aceton gelöst, so, daß die Chromsäure in kleinen Portionen allmählich unter

<sup>24)</sup> A. 277, 149 [1893].

<sup>25)</sup> Wallach, A. 277, 149 [1893]) gibt für das künstliche inaktive Pinocarveol an: Sdp. 215–218°,  $d^{22} = 0.978$ ,  $n_D^{22} = 1.49787$ .

<sup>26)</sup> B. 62, 2947 [1929].

Rühren und Kühlung eingetragen wird. Gibt man die Chromsäure auf einmal in das Aceton, so tritt heftige Wärme-Entwicklung ein, und die Masse entzündet sich. In dieses Oxydationsgemisch läßt man unter Rühren und Kühlung langsam eine Lösung von 10 g Pinocarveol in 30 g Aceton fließen. Das Reaktionsprodukt, in dem sich bald eine schwarze Chromverbindung ausscheidet, wird 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und mit Dampf destilliert.

a) Oxydation des Roh-Pinocarveols aus autoxydiertem  $\beta$ -Pinen zu *l*-Pinocarvon.

3 Ansätze zu je 10 g Roh-Pinocarveol ( $d^{15} = 0.983$ ,  $\alpha_D = +12.30^\circ$ ), auf die angegebene Weise oxydiert, ergaben 25 g mit Wasserdampf flüchtiges Öl:  $d^{15} = 0.987$ ,  $\alpha_D = +1^\circ$ . Es wurde mit Sulfit-Bicarbonat 24 Stdn. geschüttelt, die Sulfit-Lösung ausgeäthert und soda-alkalisch mit Wasserdampf destilliert: 5 g Öl. Sdp.  $222-223^\circ$ ,  $d^{15} = 0.990$ ,  $\alpha_D = -15.40^\circ$ .

Oxim: Schmp.  $68-69^\circ$  (Misch-Schmp. keine Depression). Semicarbazon: Schmp.  $212-215^\circ$  (Misch-Schmp.).

b) Oxydation von Fraktion 4 zu *l*-Pinocarvon.

10 g Öl von Fraktion 4 ( $d^{15} = 0.985$ ,  $\alpha_D = -24^\circ$ ) ergaben nach der Oxydation 7 g Wasserdampf-Destillat:  $d^{15} = 0.989$ ,  $\alpha_D = +8.50^\circ$ . Mit neutralem Sulfit wurden 2 g *l*-Pinocarvon abgeschieden.

Oxim: Schmp.  $68-69^\circ$ . Semicarbazon: Schmp.  $212-215^\circ$ .

c) Oxydation von *l*-Pinocarveol aus Eucalyptus-globulus-Öl zu *d*-Pinocarvon.

Aus 2 Ansätzen zu je 10 g Öl ( $d^{15} = 0.985$ ,  $\alpha_D = -59^\circ$ ) wurden 15 g Wasserdampf-Destillat erhalten:  $d^{15} = 0.887$ ,  $\alpha_D = -23^\circ$ . Mit neutralem Sulfit ausgeschüttelt, 4 g Keton:  $d^{15} = 0.9905$ ,  $\alpha_D = +12.30^\circ$ . Über das Semicarbazon gereinigt: Sdp.  $222-223^\circ$ ,  $d^{15} = 0.991$ ,  $\alpha_D = +13.50^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1.50390$ .

Oxim: In der gleichen Weise, wie beim *l*-Pinocarvon angegeben, hergestellt. Aus verd. Methylalkohol watte-artige Nadeln, die bei  $68-69^\circ$  schmolzen. Semicarbazon: Schmp.  $212-215^\circ$  unt. Zers.

*inakt.* Pinocarvon.

Gleiche Teile *l*-Pinocarvon und *d*-Pinocarvon gemischt, ergaben ein Öl mit folgenden Eigenschaften: Sdp.  $222-223^\circ$ ,  $d^{15} = 0.992$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ .

Oxim: Im Gegensatz zum optisch-aktiven Pinocarvon-oxim krystallisierte das inaktive Oxim in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei  $98^\circ$  schmolzen.

Semicarbazon: Auch das Semicarbazon zeigte andere Krystallform als die aktiven Komponenten. Es krystallisierte in kleinen, harten, glänzenden, prismatischen Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt  $204^\circ$ .