

Polypropylensulfon: 1) Aus einem Gemisch von 10 ccm Propylen und 10 ccm flüssigem  $\text{SO}_2$  entsteht bei  $-70^\circ$  auf Zusatz von 5 ccm aktivem Äthylbenzol in spontaner, quantitativ verlaufender Reaktion weißes Polypropylensulfon.

2) Durch ein Gemisch von 20 ccm flüssigem  $\text{SO}_2$  und 10 ccm aktivem Äthylbenzol wird bei  $-30^\circ$  bis  $-20^\circ$  ein langsamer Propylenstrom geleitet, wobei in glatter Reaktion Polypropylensulfon entsteht. Die so gewonnenen Produkte sind rein weiß und sehr rein.

$(\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{SO}_2)_n$ . Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.19. Gef. C 33.28, H 5.40, S 29.8.

Polybutylensulfon: Polybutylensulfon stellen wir wie Polypropylensulfon aus Butylen und  $\text{SO}_2$  bei Gegenwart von Äthylbenzol dar. Es ist zum Unterschied von Polyäthylensulfon und Polypropylensulfon in Dioxan mäßig, in Pyridin, Anilin und vor allem Nitrobenzol leichter löslich. Versetzt man eine Lösung von Polybutylensulfon in flüssigem  $\text{SO}_2$  mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung, so scheidet es sich beim Verdunsten des  $\text{SO}_2$  kristallin ab.

$(\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{SO}_2)_n$ . Ber. C 39.95, H 6.62, S 26.70. Gef. C 39.25, H 6.71, S 26.4.

Sulfone aus den Olefinen des Kogasins I: Man läßt je 10 ccm Kogasin I ( $d_4^{20}$  0.674, J. Z. 66.5), peroxydhaltiges Äthylbenzol und  $\text{SO}_2$  bei  $-30^\circ$  bis  $-20^\circ$  2—3 Stdn. stehen. Bei tieferen Temperaturen bildet sich zwar ein etwas reineres Produkt, doch tritt dann Entmischung ein, und die Reaktion muß durch häufiges Umschütteln gefördert werden. Nach beendeter Reaktion werden  $\text{SO}_2$  und Lösungsmittel verdampft, der Rückstand wird im Vak. bei  $30-40^\circ$  getrocknet.

Ausb. aus 10 ccm Kogasin I 1.3—1.4 g. Das Produkt ist in Wasser und Methylalkohol unlöslich, in Äthylalkohol schwer, in Propyl und Butylalkohol leichter, in Aromaten und Aceton sehr leicht löslich.

Die Lösung des Sulfons in Aceton bildet beim Eindunsten glänzende, schellackähnliche Schuppen.

Gef. C 46.76, 46.95. H 7.81, 8.01.

Aus Butylalkohol umgelöstes Sulfon ist ein weißes amorphes Pulver.

0.9050 g Sbst. in 13.5 g  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\Delta = 0.040$ . Gef. Mol.-Gew. 8540.

### 101. Harry Schmidt: Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, V. Mittel.\*): Konfiguration der stereoisomeren Pinocampeole.

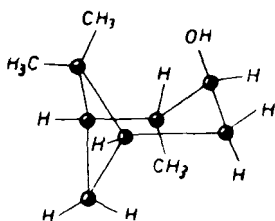
[Aus d. Laborat. der Schimmel & Co. A. G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 8. April 1944.)

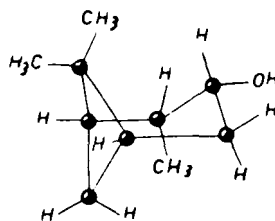
Die Zahl der stereoisomeren Pinocampeole entspricht mit 8 optisch aktiven und 4 racemischen Verbindungen der Zahl der stereoisomeren Menthole, da die Isomerie der Pinocampeole infolge der Starrheit des

\*) IV. Mittel.: B. 77, 167 [1944].

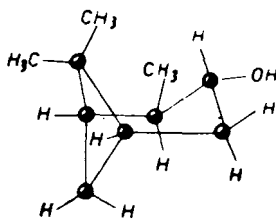
meta-kondensierten bicyclischen Pinanskelettes nur durch die Methyl- und Oxygruppe bestimmt wird. Mit der Hydrierung des *cis*-Pinocarveols sind von uns jetzt sämtliche vier optisch aktiven stereoisomeren Pinocampeole der (+)-Pinenreihe dargestellt worden, so daß vergleichende Versuche angestellt werden konnten, die einen Einblick in die Konfiguration gewähren. In Analogie zur Mentholreihe wurden die stereoisomeren Pinocampeole als Pinocampeol, Neopinocampeol, Isopinocampeol und Neo-isopinocampeol bezeichnet und ihre Darstellungsweise derart verbessert, daß jetzt sämtliche 4 Isomere relativ leicht zugänglich sind. Pinocampeol entsteht vorwiegend durch Natrium-Reduktion von Pinocamphon, desgleichen aus diesem Keton durch katalytische Hydrierung bei hohen Temperaturen, während sich bei niedrigen Temperaturen viel Neopinocampeol bildet, das über das schwerlösliche saure Phthalat abgetrennt werden kann. Isopinocampeol und Neo-isopinocampeol entstehen isomerenfrei durch Hydrierung von *trans*- und *cis*-Pinocarveol. Wir machen uns von den stereoisomeren Pinocampeolen, deren physikalische Konstanten in Tafel 1 zusammengestellt sind, nachstehende Strukturbilder<sup>1)</sup>:



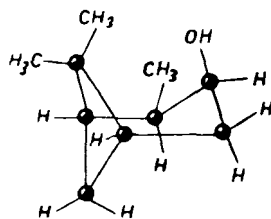
Pinocampeol



Neopinocampeol



Isopinocampeol



Neo-isopinocampeol

<sup>1)</sup> Die dimethylierte  $\text{CH}_2$ -Brücke ist über einen Cyclohexanring der „Sesselform“ geschlagen. Man kann auch die „Wannenform“ wählen, wodurch sich ein anderes Bild über die Lage der Oxygruppe ergeben würde. Es scheinen aber zwei derartige Formen nicht zu existieren, da keine Anzeigen für weitere stereoisomere Pinocamphone und Pinocampeole vorliegen. Die von uns im Ber. Schimmel 1940, 43 wiedergegebenen Formelbilder entsprechen obigen Strukturbildern bis auf die Lage der Oxygruppe.

Tafel 1.

	Schmp.	Sdp. 760 mm	$d_{15}^{20}$	$\alpha_D^*$	$[\alpha]_D^{**}$	$n_D^{20}$	$M_D^{***}$
<i>d</i> -Pinocampheol . . . .	67°	217°	0.9725	+ 64°	+ 72°	1.48765	45.65
<i>l</i> -Neopinocampheol . . .	27°	215°	0.9735	- 17°	- 17°	1.48818	45.64
<i>l</i> -Isopinocampheol . . .	57°	219°	0.9720	- 31°	- 32°	1.48650	45.58
<i>d</i> -Neo-isopinocampheol	48°	217°	0.9770	+ 32°	+ 36°	1.49204	45.79

\*) Werte sind abgerundet.      \*\*) In 10-proz. Benzollösung.      \*\*\*) Mol.-Refr.  
ber. auf  $C_{10}H_{18}O$  (Vierring 0.4) = 45.9.

Wie bereits früher ausgeführt, ergibt die Oxydation der diastereomeren Pinocampheole zwei Ketone, die Rückschlüsse auf die Lage der Methylgruppe zulassen. Aus Pinocampheol und Neopinocampheol entsteht Pinocampphon, das auf Grund der Auwers-Skitaschen Regel und der Oximierungsgeschwindigkeit als *trans*-Verbindung (Methyl- und dimethylierte  $CH_2$ -Gruppe in *trans*-Stellung) zu dem aus Isopinocampheol und Neo-isopinocampheol entstehenden Isopinocampphon (Methyl- und dimethylierte  $CH_2$ -Gruppe in *cis*-Stellung) anzusprechen ist. Der Übersicht halber seien die Konstanten der beiden Ketone nochmals wiedergegeben (Tafel 2). Die Oxydation wurde erneut mit sehr reinen Alkoholen durchgeführt mit dem Ergebnis nur geringfügiger Abweichungen der früher veröffentlichten Daten.

Tafel 2.

	Sdp <sub>760</sub>	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	$M_D$	Schmp. Semicarb.	Schmp. Oxim.
Pinocampphon ( <i>trans</i> )	211°	0.9643	+ 24°	1.47279	44.44	227°	56°
Isopinocampphon ( <i>cis</i> )	213°	0.9690	+ 10,5°	1.47485	44.38	219°	fl.

Schwieriger ist es, ein eindeutiges Bild über die Lage der Oxygruppe zu gewinnen. Die aus den Modellbildern ersichtliche mehr oder minder starke sterische Behinderung des Hydroxyls durch das benachbarte Methyl und die dimethylierte  $CH_2$ -Brücke kam in der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung der Ester zum Ausdruck. Sie war beim Isopinocampheol am größten und nahm in der Reihenfolge Pinocampheol, Neo-isopinocampheol, Neopinocampheol ab. Der Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit ist bei den Estern der beiden erstgenannten Alkohole recht gering, wird aber bei den anderen Alkoholen sehr beträchtlich.

Die Umsetzungsgeschwindigkeiten der diastereomeren Pinocampheolacetate mit Methylmagnesiumjodid, eine Reaktion, die kürzlich von W. Treibs<sup>2)</sup> an einer großen Zahl struktur- und raumisomere Verbindungen studiert worden ist, ergaben die Reihenfolge: Neo-isopinocampheol, Isopinocampheol, Pinocampheol, Neopinocampheol. Dieses Verhalten steht außer bei dem ersten Alkohol im Einklang mit der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester. Die unerwartet große Reaktions-

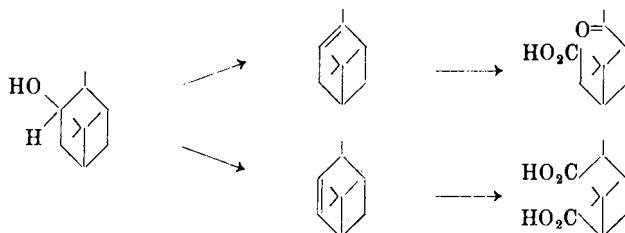
<sup>2)</sup> A. 556, 10 [1944].

geschwindigkeit des Neo-isopinocampheols mit dem Grignard-Reagens hat eine Parallele in dem gleichen Verhalten des Neo-isomenthols, das ebenfalls diese Ausnahmerecheinung zeigt.

Ähnlich wie bei den Mentholen und vielen anderen *cis-trans*-isomeren cyclischen Alkoholen spalten unter dem Einfluß von Säuren die Pinocampheole mit *cis*-ständigem Alkyl, also Neopinocampheol und Neo-isopinocampheol, leichter Wasser ab, als die *trans*-Formen.

Auffallend leicht lagern sich die Alkoholate der Pinocampheole in ihre stereoisomeren Formen um, wobei sich das Gleichgewicht weitgehend nach dem Pinocampheol, Schmp. 67°, hin verschiebt, das demnach die größte Stabilität aufweist. Die drei Isomeren, *d*-Pinocampheol, *l*-Neopinocampheol und *d*-Neo-isopinocampheol, geben beim Erhitzen mit Natrium in siedender Toluollösung etwa das gleiche, stark rechts drehende Gemisch, das 80—90% *d*-Pinocampheol, Schmp. 67°, enthält, während sich *l*-Isopinocampheol unter den gleichen Bedingungen verhältnismäßig wenig verändert. Um dieses bei 57° schmelzende und leicht in größerer Menge durch Hydrierung von Eucalyptusöl-Nachlaufaktionen gewinnbare *l*-Isopinocampheol in das bei 67° schmelzende *d*-Pinocampheol überzuführen, sind höhere Temperaturen nötig, die jedoch 200° nicht überschreiten dürfen, da sonst unter Bildung von Selbstkondensationsprodukten und Dehydrierung zum Keton weitgehende Veränderungen eintreten.

Von Interesse waren weiterhin vergleichende Versuche über die thermische Zersetzung der Pinocampheol-xanthogenate, da zu erwarten war, daß bei dieser wahren innermolekularen Reaktion die Wasserabspaltung unter den benachbarten Gruppen eintritt<sup>3)</sup>. Voraussetzung für einwandfreie Ergebnisse ist hierbei, daß bei der Darstellung der Alkaliverbindungen keine sterischen Umlagerungen stattfinden. Geringfügig verändert wurden jedoch nur Pinocampheol und Isopinocampheol, wenn die Alkoholate bei möglichst niedrigen Temperaturen hergestellt wurden. Aus *d*-Pinocampheol-xanthogenat wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der etwa 10° nach links drehte. Diese Linksdrehung ist besonders auffällig, da das zu erwartende  $\alpha$ -Pinen aus genetischen Gründen Rechtsdrehung zeigen müßte. Die Permanganatoxydation ergab ein Gemisch von etwa 55% einer Ketosäure (Pinonsäure) und 45% einer Dicarbonsäure (Pinocampfersäure), wodurch der Beweis erbracht wurde, daß bei der Xanthogenatspaltung der Vierring im Pinansystem unverändert geblieben ist und zwei Kohlenwasserstoffe entstanden sind, nämlich  $\alpha$ -Pinen und  $\delta$ -Pinen.



<sup>3)</sup> Vergl. Hückel, Neue Ziele in der Terpenchemie, Chemie 55, 232 [1942].

Da  $\alpha$ -Pinen etwa  $45^\circ$  nach rechts dreht, kann man für das  $\delta$ -Pinen, das in diesem Falle als *trans*-Verbindung vorliegen müßte, eine sehr hohe Minusdrehung erwarten<sup>4)</sup>. Auch bei der thermischen Spaltung des *l*-Isopinocampheol-xanthogenats war ein Kohlenwasserstoffgemisch von  $\alpha$ -Pinen und  $\delta$ -Pinen — in diesem Falle *cis*- $\delta$ -Pinen — zu erwarten. Es entstand ein solches mit  $\alpha_D: +45^\circ$ , das bei der Permanganatoxydation vorwiegend Pinonsäure lieferte, also zum größten Teil aus (+)- $\alpha$ -Pinen bestand.

Ein weiterer Anhaltspunkt zur Konfigurationsbestimmung diastereomerer Alkohole ist nach W. Hückel<sup>5)</sup> die Beständigkeit der Toluolsulfonsäureester. Diese Ester sind nach Hückel bei den in saurer Lösung durch Hydrieren entstehenden *cis-trans*-Isomeren unbeständig. Infolge der leichten Invertierung von Pinocampchon und Isopinocampchon war eine Hydrierung dieser Ketone in saurer Lösung, die zu den Alkoholen der Neo-Reihe führen müßte, wenig aussichtsreich und wurde nicht durchgeführt. Die Beständigkeit der Toluolsulfonsäureester ist beim Pinocampheol, Schmp.  $67^\circ$ , am größten und nimmt über die Neo-Reihe nach dem Isopinocampheol hin ab. Die äußerst leichte Zersetzlichkeit des letzteren Esters steht nicht im Einklang mit der von uns angenommenen Konfiguration.

Betrachtet man die Konstanten der diastereomeren Pinocampheole, so sind Konfigurationszuordnungen nach der Auwers-Skitaschen Regel nicht mit Sicherheit zu treffen, da die Unterschiede in den Konstanten zu gering sind. Am höchsten sind Dichte und Brechung beim Neo-isopinocampheol, so daß hier die Atomgruppen sehr gedrängt angeordnet sein werden, wie es in unserem Strukturbild zum Ausdruck kommt. Auffällig ist die nahezu gleiche, jedoch entgegengesetzte optische Drehung von Isopinocampheol und Neo-isopinocampheol. Weiterhin sind die Schmelzpunkte der Naphthylurethane und Phthalate dieser Alkohole gleich, was in der Symmetrie des Gesamtmoleküls begründet sein muß.

Die geruchlichen Unterschiede der stereoisomeren Pinocampheole sind denen in der Mentholreihe ähnlich. Pinocampheol zeigt einen frischen Geruch nach Menthol und Campher, Isopinocampheol einen solchen nach Borneol, während Neopinocampheol weniger angenehm, fenichelartig, und Neo-isopinocampheol ähnlich, jedoch wieder minzig riecht. Die Acetate haben alle den typischen Geruch nach Fichtennadeln.

Zusammenfassend ist aus den angestellten Versuchen zu entnehmen, daß sie zu einer einwandfreien Konfigurationsbestimmung der stereoisomeren Pinocampheole nicht ausreichen und weiteres Versuchsmaterial ähnlich konfigurierter Alkohole gesammelt werden muß. Auch die eingangs wiedergegebenen Strukturbilder können die komplizierten raumchemischen Verhältnisse nur grob veranschaulichen. Wir halten jedoch

4) In der Annahme, zu einem sehr hochdrehenden  $\alpha$ -Pinen zu kommen, haben bereits Gildemeister und Köhler (Wallach-Festschrift, 1909, S. 435) *l*-Pinocampheol-xanthogenat thermisch gespalten, wobei sie ein Kohlenwasserstoffgemisch mit  $\alpha_D: +11^\circ$  erhielten. Es handelt sich hier um die optischen Antipoden der von uns dargestellten Verbindungen. In einer folgenden Arbeit soll ausführlich über das  $\delta$ -Pinen berichtet werden.

5) A. 533, 134 [1937].

die angegebene räumliche Zuordnung von Methyl- und Oxygruppe, vor allem auf Grund der Bildungsweise der einzelnen Isomeren, für wahrscheinlich.

#### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der diastereomeren Pinocampheole<sup>6)</sup>.

*d*-Pinocampheol, Schmp. 67°: *d*-Pinocamphon oder *d*-Isopinocamphon wurde in bekannter Weise mit Natrium und Äthylalkohol reduziert. Das mit Dampf abgeblasene Reduktionsprodukt wurde zwecks Entfernung von unverändertem Keton boriert. Der aus dem Borat regenerierte Alkohol war flüssig und erstarrte allmählich.  $d_{15}$  0.963;  $\alpha_D$ : + 26°. Die Krystalle wurden abgesaugt, auf Tontellern getrocknet und zur weiteren Reinigung phthalisiert. Das aus Petroläther umkrystallisierte Phthalat gab nach der Verseifung einen sofort erstarrenden Alkohol mit den in Tafel 1 angeführten Konstanten. Ausb. 60—70% vom angewandten Pinocamphon.

*l*-Neopinocampheol, Schmp. 27°: 500 g *d*-Pinocamphon ( $\alpha_D$ : + 20°) wurden mit einem neutralen Nickelkatalysator im Hochdruckautoklaven solange bei etwa 130° hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde, was etwa nach 40 Stdn. eintrat. Etwa 50% des Ausgangsmaterials waren reduziert worden und wurden über den Borsäureester vom unveränderten Keton abgetrennt. Nach der Boratverseifung wurden 250 g Öl ( $d_{15}$  0.972 und  $\alpha_D$ : + 8°48') erhalten, die in üblicher Weise phthalisiert wurden. Der saure Phthalester wurde 6-mal aus viel Petroläther bis zum konstanten Schmp. von 147° umkrystallisiert. Ausb. 120 g Phthalat, die, alkoholisch verseift, 50 g dickflüssiges Öl ergaben, das bei Zimmertemp. vollständig erstarrte. Die Krystalle wurden auf gekühlten Tontellern abgepreßt und zeigten die in Tafel 1 angeführten Konstanten<sup>7)</sup>.

*l*-Isopinocampheol, Schmp. 57°: Möglichst reines *trans*-Pinocarveol aus spanischem Eucalyptusöl (*E. globulus*) mit  $\alpha_D$  von mindestens —60° ließ sich mit einem neutralen Nickelkatalysator bei 70—100° und schwachem Druck sehr rasch hydrieren. Das Reduktionsprodukt erstarrte sofort zu langen Nadeln. Es wurde auf Tontellern abgepreßt und weiter über das Phthalat gereinigt. Konstanten siehe Tafel 1.

*d*-Neo-isopinocampheol, Schmp. 48°: 100 g *cis*-Pinocarveol (Schmp. 51°,  $[\alpha]_D$ : + 55°), das aus *l*-Pinocarvon, einem natürlichen Bestandteil des spanischen Eucalyptusöls (*E. globulus*) über das Dibromid dargestellt worden war<sup>8)</sup>, wurden im 500-ccm-Hochdruckautoklaven in Lösung mit 50 g Äther und einem neutralen Nickelkatalysator bei 80° innerhalb 1 Stde. hydriert, wobei nicht ganz die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Das vakuumdestillierte Hydrierungsprodukt war flüssig, zeigte  $\alpha_D$ : + 24° und enthielt 20% Isopinocamphon, das durch Umlagerung aus *cis*-Pinocarveol entstanden war. Es wurde

<sup>6)</sup> Nachträge zu früheren Versuchen.

<sup>7)</sup> Früher haben wir das *l*-Neomenthol über das krystallisierte *d*-Naphthylurethan aus dem rohen Hydrierungsprodukt abgeschieden (Ber. Schimmel 1940, 41). Diese Arbeitsweise läßt sich aber nur mit kleinen Mengen durchführen und gibt ein weniger reines *l*-Neopinocampheol.

<sup>8)</sup> B. 77, 167 [1944].

phthalisiert und das durch Verseifen des krystallisierten Phthalates gewonnene Neo-isopinocampheol erstarrte leicht zu langen Nadeln und zeigte die in Tafel 1 wiedergegebenen Konstanten. Das früher<sup>9)</sup> als flüssig beschriebene Hydrierungsprodukt des *cis*-Pinocarveols enthielt noch Iso-pinocampheol.

#### Derivate der diastereomeren Pinocampheole.

Durch 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und 10-proz. Natriumacetat erfolgte quantitative Acetylierung. Die Konstanten der Acetate sind aus der Tafel 3 ersichtlich.

Tafel 3.

Acetat von	Sdp <sub>760</sub>	d <sub>16</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	V. Z. <sup>9)</sup>	% Acetat
<i>d</i> -Pinocampheol . . . . .	228—29°	0.981	+ 77° 0'	1.46320	285	100
<i>l</i> -Neopinocampheol . . . . .	232°	0.985	— 8° 0'	1.46549	285	100
<i>l</i> -Isopinocampheol . . . . .	231—32°	0.982	— 37° 48'	1.46450	286	100
<i>d</i> -Neo isopinocampheol . . . . .	228—30°	0.992	+ 5° 35'	1.46737	285	100

Die in der folgenden Tafel 4 aufgeführten Derivate wurden in der üblichen Weise dargestellt. Mischungen von *l*-Isopinocampheol- und *d*-Neo-isopinocampheol-naphthylurethan und -phthalat ergaben eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Tafel 4.

	Penyl- urethan Schmp.	Naphthyl- urethan Schmp.	Phthalat Schmp.	<i>p</i> -Toluolsulfon- säureester Schmp.
<i>d</i> -Pinocampheol . . . . .	77°	91°	111 <sup>0 10)</sup>	71.5—72.5°
<i>l</i> -Neopinocampheol . . . . .	fl.	148°	147°	73°
<i>l</i> -Isopinocampheol . . . . .	fl.	88°	126°	fl.
<i>d</i> -Neo-isopinocampheol . . . . .	fl.	88°	126°	73°

Verseifungsgeschwindigkeit der Acetate (Tafel 5): Je 0,5 g Acetat (100-proz.) wurden mit 10 ccm *n*/<sub>2</sub>-alkohol. KOH 1 Stde. bei Zimmertemp. stehengelassen.

Tafel 5.

Acetat von	Verbr. <i>n</i> / <sub>2</sub> —KOH	E. Z.	% verseift
<i>d</i> -Pinocampheol . . . . .	4.4 ccm	246	86
<i>l</i> -Neopinocampheol . . . . .	1.0 ccm	56	19.6
<i>l</i> -Isopinocampheol . . . . .	4.6 ccm	256	89
<i>d</i> -Neo-isopinocampheol . . . . .	1.9 ccm	109	38

<sup>9)</sup> Bei den Acetaten der Neo-Reihe wurde mit einem beträchtlichen Überschuß an Lauge 3 Stdn. zum Sieden erhitzt.

<sup>10)</sup> Der früher (Ber. Schimmel 1934, 99) angegebene Schmelzpunkt von 107° ist zu niedrig.

Relative Umsetzungsgeschwindigkeiten der Pinocampheolacetate mit Grignard-Reagens<sup>11)</sup> (Tafel 6): Reaktionszeit 3 Min., Reaktionstemp. 15°; Verbr. in Äquivalente CH<sub>3</sub>MgJ umgerechnet. Blindvers.: 2,5 ccm Grignard-Lsg.: 59.2 ccm Methan.

Tafel 6.

Acetat von	verbr. Äquivalente CH <sub>3</sub> MgJ	frühere Versuche <sup>2)</sup>	
Neo-isopinocampheol . . . . .	1.03	—	—
Isopinocampheol . . . . .	0.94	0.94	0.97
Pinocampheol . . . . .	0.80	0.78	0.81
Neopinocampheol . . . . .	0.74	—	—

#### Vergleichende Versuche über Wasserabspaltung.

In einer Mischung von 10 g Eisessig und 0.5 g konz. Schwefelsäure wurden 10 g des betreffenden Pinocampheols 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Neutralisieren wurde das Reaktionsprodukt im Vak. destilliert und die in der Tafel 7 angegebenen Daten ermittelt. Die Wasserabspaltung zeigt sich an durch die geringen Ausbeuten an Roh-ester (Verharzung des Kohlenwasserstoffs) und die niedrige Dichte.

Tafel 7.

Je 10 g	Roh- ester g	d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	V. Z.	% Ester	Stdn. ver- seift
<i>d</i> -Pinocampheol . . . . .	9	0.978	+ 70° 0'	1.46449	263	92	1
<i>l</i> -Neopinocampheol . . . . .	7.6	0.938	— 6° 48'	1.47348	193	67	3
<i>l</i> -Isopinocampheol . . . . .	9	0.966	— 28° 24'	1.46846	243	85	1
<i>d</i> -Neo-isopinocampheol . . . . .	7.5	0.955	+ 11° 40'	1.47397	160	56	3

#### Umlagerung der Pinocampheolalkoholate.

Je 5 g der diastereomeren Pinocampheole wurden mit 1 g Natrium und 15 ccm trockenem Toluol 20 Stdn. im Ölbad gekocht (Badtemp. 160°). Unverbrauchtes Natrium wurde entfernt und das Reaktionsprodukt mit Dampf und anschließend im Vak. destilliert. Die Umlagerungsprodukte waren sämtlich fest und wiesen die in der Tafel 8 angegebenen optischen Drehungen auf.

Tafel 8.

	[α] <sub>D</sub> <sup>19)</sup> vor der Um- lagerung	[α] <sub>D</sub> <sup>19)</sup> nach der Um- lagerung
<i>d</i> -Pinocampheol . . . . .	+ 66°	+ 52°
<i>l</i> -Neopinocampheol . . . . .	— 17°	+ 42°
<i>l</i> -Isopinocampheol . . . . .	— 32°	— 23°
<i>d</i> -Neo-isopinocampheol . . . . .	+ 36°	+ 54°

<sup>11)</sup> Die Versuche wurden freundlicherweise von Hrn. Dr. Treibs durchgeführt.

<sup>12)</sup> In 10-proz. Benzollösung.



Wurde an Stelle von Toluol Benzol verwandt und 20 Stdn. auf dem Dampfbade gekocht, so traten beim *d*-Pinocampeol und *l*-Isopinocampeol nur geringfügige Drehungsverminderungen ein.

Umlagerung von *l*-Isopinocampeol in *d*-Pinocampeol.

200 g *l*-Isopinocampeol (Schmp. 57°,  $[\alpha]_D -32^\circ$ ) wurden mit 10 g Natrium 20 Stdn. im Ölbad unter Rühren auf 190° erhitzt, wobei das Natrium vollständig verbraucht wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Dampf und dann im Vak. destilliert, wobei 180 g dickflüssiges Öl erhalten wurden, das am nächsten Tag vollkommen erstarrt war.  $[\alpha]_D : +50^\circ$  (Benzol). Durch Absaugen und Umkrystallisieren wurden etwa 120 g reines *d*-Pinocampeol vom Schmp. 67° erhalten.

#### Thermische Spaltung der Xanthogenate.

*d*-Pinocampeol-xanthogenat: 30 g *d*-Pinocampeol wurden mit 80 ccm trockenem Benzol und 4.8 g Natrium etwa 20 Stdn. gekocht, bis das Natrium verschwunden war. Die Natriumverbindung wurde mit 30 g Schwefelkohlenstoff und 300 ccm trockenem Äther 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann vorsichtig 28 g Methyljodid zugegeben und abermals mehrere Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und der Xanthogensäureester in der üblichen Weise thermisch zersetzt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde solange über Natrium destilliert, bis dieses nicht mehr angegriffen wurde. Ausb. 10 g. Sdp. <sub>760</sub> 156°;  $d_{15}$  0.864;  $\alpha_D$ :  $-10^\circ 20'$ ;  $n_D^{20}$  1.46680.

Permanganatoxydation: 3 g Kohlenwasserstoff wurden mit 10 g Kaliumpermanganat in 2-proz. wäsr. Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Aus dem in üblicher Weise aufgearbeiteten Oxydationsprodukt wurden 2.5 g braunes Öl gewonnen, das bald beträchtliche Mengen Krystalle absetzte. Nach dem Ergebnis der Hydroxylamintitration enthielt das Oxydationsprodukt 52.5% Ketosäure (ber. auf Pinonsäure) und gab sofort ein festes Semicarbazon, das bei 201° schmolz und mit Pinonsäuresemicarbazon keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Die Semicarbazon-Mutterlaugen wurde ausgeäthert. Das anfallende, sofort krystallisierende Öl bestand vorwiegend aus Pinocampfersäure. Schmp. 193°;  $[\alpha]_D : +42^\circ$  (2-proz. in Alkohol).

*l*-Isopinocampeol-xanthogenat: Aus 30 g *l*-Isopinocampeol (Schmp. 57°;  $[\alpha]_D : -32^\circ$ ) wurden in gleicher Weise wie im vorangehenden Versuch durch thermische Spaltung des Xanthogenats 10 g Kohlenwasserstoff mit folgenden Konstanten erhalten: Sdp. <sub>757</sub> 155 bis 156°;  $[\alpha]_D : +43^\circ 20'$ ;  $[\alpha]_D^{20} : +50.5^\circ$ ;  $d_{20}$  0.860;  $n_D^{20}$  1.46658.

Die Permanganatoxydation gab ein Öl, das 90% Pinonsäure enthielt. Feste Pinocampfersäure konnte nicht isoliert werden.

Frl. U. Eberle danke ich für fleißige Mitarbeit.