

solchen Kombination allein als auch aus zwei Kombinationen dieser Art Truxill- oder Truxinsäuren gebildet werden können.

Aus diesen Belichtungsversuchen mit den einwertigen, zweiwertigen und sauren Salzen der *trans*-Zimtsäure läßt sich mit großer Sicherheit der Schluß ziehen, daß die α - und ϵ -Truxillsäure und auch die β - und δ -Truxinsäure unter der Einwirkung des Lichtes aus der *trans*-Zimtsäure hervorgehen, da gerade diese Säuren stets in größter Menge auftreten.

Haarlem, Kolonialmuseum.

114. S. Nametkin und Anna Jarzeff: Über das Pinocamphan.

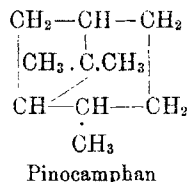
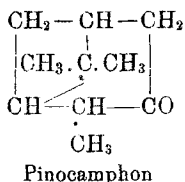
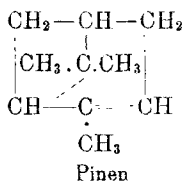
[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 15. Februar 1923.)

Durch die Hydrogenisation des linksdrehenden α -Pinens ($[\alpha]_D = -42.38^\circ$) nach Sabatiers Methode bei $155-158^\circ$ hat der eine von uns ein Dihydro-pinen, Pinan, erhalten¹⁾, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure folgende Eigenschaften aufwies: Sdp.₇₄₈ $168.5-169^\circ$, d_4^{20} 0.8390; n_{20} 1.4540; $[\alpha]_D = -1.25^\circ$.

$C_{10}H_{18}$. Ber. Mol.-Ref. 43.98. Gef. Mol.-Ref. 44.59. Inkrement $+0.61$.

Da diese Resultate den Angaben anderer Autoren²⁾ widersprachen, wollten wir das Dihydro-pinen auch noch auf einem neuen Wege darstellen, und zwar durch die katalytische Zersetzung des Pinocamphon-hydrizons, welches letztere nach O. Wallach³⁾ dasselbe bicyclische System wie Pinen enthält. Es hat sich aber bei dieser Reaktion ein ganz neuer Kohlenwasserstoff gebildet, welcher Pinocamphan genannt werden kann.



Pinocamphon und sein Hydrizon.

Das Pinocamphon hatte in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Wallach folgende Konstanten: Sdp.₂₅ $98.5-99^\circ$; d_4^{20} 0.9598; n_{20} 1.4722.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. Mol.-Ref. 43.99. Gef. Mol.-Ref. 44.40.

20 g Pinocamphon wurden mit 14 g Hydrazin-Hydrat in einem Einschmelzrohre 5 Stdn. auf $190-200^\circ$ erhitzt. Nach der Destillation im Vakuum bildete das Hydrizon ein farbloses Öl mit stechendem Geruch: Sdp.₂₂ $134-135^\circ$; d_4^{20} 0.9917; n_{20} 1.5155.

0.1305 g Subst.: 18.4 ccm N (12° , 763 mm).

$C_{10}H_{18}N_2$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.73.

¹⁾ Ж. 51, 147 [1920].

²⁾ Siehe besonders: N. Zelinsky, B. 44, 2782 [1911].

³⁾ A. 268, 210, 300, 287, 313, 367, 346, 221.

Pinocamphan.

8.5 g Hydrazon wurden in einem silbernen Kölbchen mit 2 g Ätzkali und einigen Stückchen eines platinieren Tontellers nach Kishner⁴⁾ erhitzt. Die Zersetzung des Hydrazons ging sehr leicht von staten, und das gesamte Produkt destillierte bei 165—175° (Thermometer im Dampf) über. Der Kohlenwasserstoff ist mit wäßriger Salzsäure und Wasser, dann mit Schwefelsäure und endlich mit Lauge gewaschen worden. Bei der Destillation ging er bei 164.5—165° (763 mm) über. Ausbeute 3.5 g. Es lag ganz reines Pinocamphan vor: d_4^{20} 0.8551; n_{20} 1.4609.

$C_{10}H_{18}$. Ber. Mol.-Ref. 43.98. Gef. Mol.-Ref. 44.33. Inkrement + 0.35.

0.1161 g Sbst.: 0.3684 g CO_2 , 0.1369 g H_2O .

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.87, H 13.13.

Gef. » 86.54, » 13.20.

Der Versuch wurde wiederholt, das Hydrazon aber nach L. Wolff⁵⁾ durch Erhitzen mit Natriumäthylat in einem Einschmelzrohre bei 170—180° zersetzt. Nach der Reinigung des Kohlenwasserstoffs, wie oben, ist dasselbe Pinocamphan, nur mit etwas besserer Ausbeute, erhalten worden: aus 7 g Hydrazon 4 g. Sdp.₇₄₇ 163.5—164°; d_4^{20} 0.8558; n_{20} 1.4611.

$C_{10}H_{18}$. Ber. Mol.-Ref. 43.98. Gef. Mol.-Ref. 44.31. Inkrement + 0.33.

Nach der Darstellungsmethode müssen beide Kohlenwasserstoffe, Pinocamphan und das früher erhaltene Pinan, strukturidentisch sein; vielleicht sind sie stereoisomer. Die Untersuchung werden wir fortsetzen.

115. C. Mannich und W. Brose: Über die Synthese von Ketoalkoholen und mehrwertigen Alkoholen aus cyclischen Ketonen und Formaldehyd¹⁾.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

Vor längerer Zeit hat B. Tollens mit einer Anzahl Schüler gezeigt²⁾, daß aliphatische Aldehyde und Ketone sich unter dem Einfluß von Kalkmilch mit überschüssigem Formaldehyd zu Verbindungen vom Charakter mehrwertiger Alkohole kondensieren. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß sämtliche Wasserstoffatome, die an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom sitzen, durch die Gruppe $.CH_2.OH$ substituiert werden. Gleichzeitig erleidet die Carbonylgruppe selbst eine Reduktion unter Bildung einer Hydroxylgruppe. Aus Acetaldehyd entsteht der bekannte Pentaerythrit: $4 CH_3O + CH_3.CHO + H_2O = C(CH_2.OH)_4 + H.COOH$.

Die Versuche von B. Tollens und seinen Schülern sind nur an acyclischen Aldehyden und Ketonen ausgeführt worden. Auf fettaromatische Ketone wie Acetophenon hat sich die Reaktion nicht glatt

⁴⁾ M. 43, 582 [1911]; C. 1911, II 363.

⁵⁾ A. 394, 95 [1912].

¹⁾ Auszug aus der Inaugural-Dissertation von W. Brose, Frankfurt a. M. 1922.

²⁾ A. 265, 316 [1891], 276, 58 [1893], 289, 36 u. 46 [1896].