

K. SŁAWIŃSKI i W. ZACHAREWICZ.

O obojętnych produktach utlenienia pinenu II.

Sur les produits neutres de l'oxydation du pinène II.

(Otrzymano 27.VI.1932).

W dotychczasowych naszych badaniach nad obojętnymi produktami utlenienia pinenu¹⁾ zdołaliśmy tylko scharakteryzować glikol, innych zaś produktów nie udało się nam wyosobnić i tem samem nie mogliśmy ich dokładnie zbadać. Przystępując do kontynuowania naszych badań przede wszystkim zwróciliśmy uwagę na niższe frakcje o składzie $C_{10}H_{16}O_2$, wrzące w granicach 88—97° (ciśn. 2 mm), co do których poprzednio ustaliliśmy, że: 1) barwią roztwór kwasu fuksynosiarkawego, 2) dają semikarbazon o t. top. 204°, 3) nadmanganian utlenia je na kwas pinononowy, 4) przy długim staniu wydzielają nieznaczną ilość kryształów o t. top. 124° ($C_{10}H_{16}O_2$) i na podstawie tych danych uznaliśmy je za mieszaninę ketolu pinenu i aldehydu kwasu pinonowego. Stojąc na tem stanowisku przyszliśmy do wniosku, że mieszaninę tę można będzie rozdzielić zapomocą podbrominu, ponieważ, jak wiadomo, podbrominy utleniają metylowane ketony na odpowiednie kwasy, w naszym więc wypadku, tak jak u Baeyera z kwasu pinonowego, powinien powstać kwas pinowy (101°—102,5°), który już łatwo byłoby oddzielić, bądź od niezmienionego ketolu, bądź od ew. produktu jego zbromowania; przerwania czteroczłonowego pierścienia nie oczekiwaliśmy, ponieważ w analogicznych doświadczeniach Baeyera²⁾ pierścień ten nie ulegał zmianie.

Działanie podbrominu na frakcję 93°—95° (ciśn. 2 mm) przeprowadziliśmy według wskazań Baeyera. Na 5 g naszego produktu braliśmy roztwór podbrominu, przygotowany z 20 g Br., 15 g NaOH i 250 g wody. Po zmieszaniu wodnej zawiesiny produktu z roztworem podbrominu, początkowo prawie przezroczysty płyn stopniowo mętniał, wydzielając obfity biały osad. Reakcja trwała prawie godzinę. Nadmiar podbrominu usuwa-

¹⁾ K. Sławiński, Roczniki Chem. 11, 763 (1931).

²⁾ A. Baeyer, Ber. 29, 25 (1896).

liśmy kwasem siarkawym. Rozdzielenie otrzymanych produktów reakcji nie nastęcało żadnych trudności, osad odfiltrowaliśmy od roztworu ew. otrzymanych kwasów i każdy z tych produktów badaliśmy oddzielnie.

Badanie wodnego roztworu kwasów. Wodny roztwór nasyciliśmy siarczanem amonu i wylugowaliśmy eterem. Po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy gęsty płyn oleisty, który rychło zakrzystalizował. Wydajność kwasu była bardzo mała. Po przekrzystalizowaniu z eteru produkt topniał w 179° . Temperatura topnienia otrzymanego kwasu nie odpowiadała oczekiwanemu przez nas kwasowi pinowemu — 101° — $102,5^{\circ}$, zbliżała się raczej do temperatury top. kwasu norpinowego — 174° , otrzymanego przez Wagnera¹⁾ z kwasu pinononowego metodą podbrominową. Nieznaczną różnicę między temperaturami topnienia tych kwasów można łatwo wytłumaczyć tem, że, jak podaje Wagner²⁾, kwas jego zawierał ślady bromu, co oczywiście musiało obniżyć temp. top.

Analiza:

0,1905 g subst. dało 0,3954 g CO_2 i 0,1212 g H_2O . Obliczono dla $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$: C 55,81 H 6,99. Otrzymano: C 56,61 H 7,06,

Jak widzimy wyniki analizy odpowiadają kwasowi norpinowemu, aby jednak całkowicie się w tem upewnić, postanowiliśmy nasz kwas zmianować.

Mianowaliśmy 0,2410 g kwasu $\frac{1}{10}$ n KOH. Obliczono na 0,2410 g $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$: 0,1572 g KOH. Zużyto 0,1576 g $[28,1 \text{ cm}^3]$.

Zarówno wyniki analizy, jak i mianowania nie pozostawiają najmniejszej wątpliwości, że otrzymany przez nas kwas jest kwasem norpinowym, t.j. produktem utlenienia aldehydu kwasu pinononowego, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Fakt ten, że obecność aldehydu kwasu pinononowego w frakcjach niższych nie odbiła się na ich analizie świadczy o tem, że, jak to zresztą widać z wydajności kwasów, aldehyd ten występuje w nich w bardzo małych ilościach.

Badanie osadu. Osad był prawie stały, posiadał jednak wyraźny zapach bromoformu. Ponieważ produkt przy staniu szybko się zmieniał, położyliśmy go na płytkę kaolinową, na której całkowicie się zestalił i nabrał wyraźnej budowy krystalicznej. Wydajność była prawie teoretyczna, licząc dwa bromy na cząsteczkę $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Po przekrzystalizowaniu z ligroiny produkt posiadał następujące stałe fizyczne: t. top. 116° — $116,5^{\circ}$, $[\alpha]_D + 56,1^{\circ}$.

Analiza:

0,2934 g subst. dało: 0,3990 g CO_2 , 0,1157 g H_2O i 0,1432 g Br. Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$: C 36,81; H 4,31; Br 49,08. Otrzymano: C 37,08; H 4,38, Br 48,80:

Oznaczenie bromu azotanem srebra w roztworze alkoholowym (na gorąco). 0,5520 g subst. dało 0,3224 g AgBr . Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$: Br 49,08. Otrzymano: Br 24,86.

¹⁾ G. Wagner, Ber., 29, 882 (1896).

²⁾ l. c.

Wyniki oznaczeń wyraźnie wskazują, że główny produkt działania podbrominu na frakcje niższe jest dwubromopochodną przypuszczalnego ketolu pinenu, z bromami niejednakowo ruchliwymi.

Jakkolwiek powstanie tego bromu nie ułatwia ostatecznie sprawy ketolu, daje nam jednak punkt wyjścia do ustalenia pokrewieństwa między macierzystym związkem bromku, a glikolem pinenu. Jeżeli bowiem jest on istotnie ketolem, a więc bezpośrednim produktem utlenienia glikolu, to i glikol pod działaniem podbrominu powinien zachować się analogicznie i dać dwubromoglikol, bądź też, o ile obok bromowania nastąpiłoby utlenienie, bromek ketolu, t. j. taki sam bromek, jaki otrzymaliśmy z frakcyj niższych.

Działanie podbrominu na glikol pinenu. Reakcja podbrominu z glikolem przebiegała zupełnie analogicznie, jak z frakcjami niższymi, tylko nieco wolniej. Po zbadaniu otrzymanych produktów okazało się, że wodny roztwór kwasów nie zawierał, osad zaś nie posiadał zapachu bromoformu i był zupełnie stały. Po przekrystalizowaniu z ligroiny otrzymaliśmy bromek o następujących stałych: t. top. 116° — $116,5^{\circ}$, $[\alpha]_D + 56,3^{\circ}$.

Analiza:

I. 0,3082 g subst. dało 0,4199 g CO_2 , 0,1208 g H_2O i 0,1503 g Br. II. 0,2734 g subst. dało 0,3737 g CO_2 , 0,1017 g H_2O i 0,1338 g Br.

Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$: C 36,81; H 4,31; Br 49,08

Otrzymano: C I 37,15 II 37,27; H I 4,35 II 4,33; Br I 48,76 II 48,94.

Zarówno przebieg reakcji, jak też własności otrzymanego bromku wskazują na to, że z glikolu powstał ten sam bromek co i z frakcyj niższych. Analizy również to potwierdziły. Wobec tego możemy śmiało twierdzić, że otrzymane przez nas bromki są pochodniami ketolu pinenu, który też stanowi główną część składową frakcyj niższych. Jak widzimy, zapomocą podbrominu dokonaliśmy przejścia od glikolu do ketolu i pośrednio udowodniliśmy, że frakcje niższe składają się z ketolu zanieczyszczonego nieznaną ilości aldehydu kwasu pinononowego i bliżej niezbadanego produktu o t. top. 124° ¹⁾, czystego jednak ketolu nie wyosobniliśmy, dalsze więc nasze usiłowania skierowaliśmy do zregenerowania ketolu z bromku.

Działanie pyłu cynkowego na bromek w roztworze alkoholowym. Do roztworu 12 g bromku w 80 g 75% alkoholu dodaliśmy 25 g pyłu cynkowego i ogrzewaliśmy z chłodnicą zwrotną na kąpieli wodnej w ciągu 26 godzin. Po skończonej reakcji produkt wyosobniliśmy i frakcjonowaliśmy pod zmniejszonym ciśnieniem: 1. 100 — 110 (kilka kropli), 2. 110° — 112° (główna), ciś. 6 mm. Frakcję 110 — 112 raz jeszcze przedestyłowaliśmy pod ciś. 2 mm i odrzuciwszy kilka pierwszych kropli, zebraliśmy w t. 96° — 97° . Otrzymany w ten sposób produkt posiadał następujące własności: t. top. 35° — 36° , był optycznie nieczynny.

¹⁾ K. Sławiński, Roczniki Chem. 11, 763 (1931).

Analiza:

I. 0,2008 g subst. dało 0,5259 g CO₂ i 0,1712 g H₂O. II. 0,2051 g subst. dało 0,5381 g CO₂ i 0,1751 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₀O₂: C 71,43; H 9,52. Otrzymano: C I 71,42 II 71,55; H I 9,47 II 9,48.

Wyniki analiz przemawiają za tem, że produkt otrzymany podczas redukcji bromku jest istotnie ketolem pinenu, którego obecność pośrednio stwierdziliśmy we frakcjach niższych. Ponieważ jednak niższe frakcje są ciekłe i nigdy nie udało się nam ich zestalić, nasuwa się przeto pytanie, czy regenerowany z bromku stały ketol jest istotnie identyczny z ketolem, otrzymanym przez bezpośrednie utlenienie pinenu. Żeby się ostatecznie co do tego upewnić, postanowiliśmy ze stałego ketolu otrzymać te pochodne, które już przedtem zostały przez nas otrzymane z niższych frakcyj, t. j. semikarbazon i bromek. Semikarbazon z regenerowanego ketolu top. w 204°.

Analiza:

0,1540 g subst. dało 24,9 cm³ N (t. 13,5° ciś. 744 mm).

Obliczono dla C₁₁H₁₉ON₃: N 18,67; Otrzymano: N 18,72.

Bromek z regenerowanego ketolu topniał w 116°—116,5°, [α]_D + 57,3°. Zarówno dane dotyczące semikarbazonu, jak też i własności fizyczne bromku nie pozostawiają najmniejszej wątpliwości, że w niższych frakcjach mamy ten sam ketol, który powstaje przy redukcji bromku pyłem cynkowym. Stwierdzenie tego faktu ostatecznie wyczerpuje sprawę obojętnych produktów utlenienia pinenu. W poprzedniej pracy daliśmy ogólną charakterystykę pierwszego produktu utlenienia, t. j. glikolu, w niniejszej pracy wyosobniliśmy i scharakteryzowaliśmy następny produkt utlenienia, t. j. ketol. Otrzymany przez nas ketol jest bardzo ważną pochodną pinenu i wymaga jeszcze dalszego opracowania, ponieważ dotąd zostały otrzymane zaledwie dwie pochodne, które sprawy budowy ketolu należy nie oświetlają. Za jedno z zagadnień dotyczących budowy ketolu uważamy udowodnienie, że ketol obok grupy karbonilowej, jak tego wymaga wzór pinenu, posiada grupę metylenową. Aby się o tem doświadczalnie przekonać, postanowiliśmy przygotować benzalową pochodną ketolu.

Kondensacja ketolu z aldehydem kwasu benzoowego. Na 16,5 g ketolu braliśmy 20,6 g aldehydu benzoowego, 8 g 50% wodnego roztworu KOH i 150 g alkoholu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę ogrzewaliśmy na kąpeli wodnej z chłodnicą zwrotną w ciągu dwóch godzin. Wyosobniony produkt reakcji wrzał pod ciś. zmniejszonym w bardzo wąskich granicach. Już podczas drugiej destylacji prawie cały przeszedł w 205°—206° (ciś. 6 mm.). Otrzymany w ten sposób produkt miał konsystencję żywicy, posiadał barwę słomkową i słaby zapach.

Analiza:

I. 0,2101 g subst. dało 0,6149 g CO₂ i 0,1500 g H₂O. 0,2181 g subst. dało 0,6372 g CO₂ i 0,1570 g H₂O.

Obliczono dla C₁₇H₂₀O₂: C 79,69; H 7,81. Otrzymano: C I 79,82; II 79,68; H I 7,93; II 8,00.

Z wyników analiz widzimy, że produkt kondensacji jest istotnie pochodną benzalową ketolu, co dostatecznie potwierdza istnienie układu— $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$. Jakkolwiek produkt kondensacji wrzał w granicach jednego stopnia i posiadał wszystkie cechy ciała jednorodnego, okazało się jednak, że drogą krystalizacji z roztworu ligoiny udało się go rozdzielić na dwa dobrze krystalizujące związki. Trudniej rozpuszczalny związek top. 78° — 79° i był optycznie czynny $[\alpha]_D - 105,7^\circ$.

Analiza:

0,2048 g subst. dało 0,5993 g CO_2 i 0,1457 g H_2O .

Obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C 79,69; H 7,81. Otrzymano: C 79,80; H 7,90.

Łatwiej rozpuszczalny top. 98° — 99° i był optycznie nieczynny.

Analiza:

0,2054 g subst. dało 0,6029 g CO_2 i 0,1460 g H_2O .

Obliczono dla $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C 79,69; H 7,81. Otrzymano: C 80,05; H 7,89.

Jak widzimy analizy obu produktów są z sobą zgodne, a więc mamy tu do czynienia z dwoma optycznymi izomerami, które tak łatwo zdołaliśmy wyosobnić.

Na zakończenie naszych badań nad ketolem postawiliśmy sobie jeszcze dwa zadania: 1. zredukowanie ketolu na glikol, 2. utlenienie glikolu na ketol. Tym razem postanowiliśmy glikol utlenić dwuchromianem, ponieważ poprzednie próby utlenienia nadmaganianem nie dały dobrych wyników.

Redukcja ketolu. Do redukcji ketolu zastosowaliśmy metodę stosowaną przez Markownikowa do redukowania suberonu¹⁾. Do alkoholu, przygotowanego z 10 g sodu i 200 cm^3 alkoholu etylowego dodaliśmy 10 g frakcji niższych (86° — 87° ciś. 2 mm) i ogrzewaliśmy z chłodnicą zwrotną na kąpeli wodnej w ciągu 4 godzin. Po ostudzeniu produkty reakcji nasyciliśmy CO_2 , odpędziliśmy alkohol, dodaliśmy wody, nasyciliśmy chlorkiem sodowym i obojętne produkty wyługowaliśmy eterem, mogące zaś powstać kwaśne produkty, jako sole pozostały w roztworze, z którego po zakwaszeniu kwasem siarkowym były następnie wyługowane eterem.

Badanie produktów obojętnych. Obojętne produkty reakcji, po kilkakrotnej destylacji pod zmniejsz. ciś., ostatecznie wrzały: 1. 103° — 105° , 2. 105° — 108° , 3. 108° — 110° (ciś. 4,5 mm). Otrzymane w ten sposób frakcje były stałe, posiadały zapach ketolu, topniały w 35° — 36° (frakcje druga i trzecia).

Analiza:

0,1970 g subst. dało 0,5166 g CO_2 i 0,1694 g H_2O .

Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C 71,43; H 9,52. Otrzymano: C 71,52; H 9,55.

Własności fizyczne otrzymanego związku i analiza dowodzą niezbicie, że w naszych warunkach nie nastąpiła redukcja ketolu, lecz tylko usu-

¹⁾ W. Markownikow, Ber. 26, 813 (referaty) 1893 r.

nięcie domieszek, znajdujących się we frakcjach niższych obok głównego produktu—ketolu i tym sposobem udało się nam otrzymać stały ketol, t. j. taki sam jak ten, który dotąd mogliśmy otrzymać tylko przez redukcję bromku. O takim przebiegu reakcji najlepiej świadczy fakt, że z kwaśnych produktów udało się nam wyosobnić kwas pinononowy (130° — 131°), który oczywiście powstał przez utlenienie aldehydu kwasu pinononowego, którego obecność we frakcjach niższych wykryliśmy metodą podbrominową, stwierdzając przy jej zastosowaniu powstawanie kwasu norpinowego.

Utlenienie glikolu pinenu dwuchromianem sodowym. Glikol utleniliśmy jednym tlenem. Do roztworu 10 g glikolu w 50 g kwasu octowego dodawaliśmy stopniowo małymi porcjami dwuchromian sodowy (6 g). Utlenianie przebiegało szybko. Po skończonej reakcji kwas octowy oddestylowaliśmy pod zmniejszonym ciśn. z kąpeli wodnej, pozostałość kolby wymyliśmy wodą i po zubożeniu potażem ługowaliśmy eterem. Wyciąg eterowy oddzieliśmy od wodnego roztworu soli i każdy z tych produktów badaliśmy oddzielnie.

Badanie produktów obojętnych. Wyosobnione z roztworu eterowego produkty ważyły przeszło 6 g t. j. stanowiły główny produkt reakcji; frakcjonowanie pod zmniejszonym ciś. dało ostatecznie następujące wyniki: 1. 90° — 92° (kilka kropli), 2. 92° — 93° (4,2 g), 3. 93° — 95° (1,5 g) ciś. 1,5 mm. Jak widzimy granice wrzenia są bardzo wąskie. Wszystkie frakcje początkowo były ciekłe, posiadały ostry zapach, intensywnie barwiły kwas fuksynosiarkawy, energicznie redukowały amonjalkalny roztwór srebra, dając piękne błyszczące lustro. Frakcja 92° — 93° posiadała następujące stałe fizyczne: D_D^{20} 1,0310, $n_D^{22^{\circ}}$ 1,4838, $[\alpha]_D$ —26,15 $^{\circ}$. Po pewnym czasie dwie wyższe frakcje zakrzystalizowały, kryształowały top. 86° — 87° .

Analiza:

0,2189 g subst. dało 0,5721 g CO_2 i 0,1890 g H_2O .

Obliczono dla $C_{10}H_{16}O_2$: C 71,43; H 9,52. Otrzymano: C 71,28; H 9,59.

Jakkolwiek analiza naszego produktu całkowicie odpowiada oczekiwanemu ketolowi, jednak bezsprzecznie nie jest on ketolem, różni się bowiem zarówno własnościami fizycznymi, jak też i niezmiernie rozwiniętą zdolnością redukowania. Aby zapoznać się bliżej z charakterem chemicznym otrzymanego związku postanowiliśmy: 1) przygotować semikarbazon, 2) utlenić go tlenkiem srebra.

Przygotowanie semikarbazonu. Semikarbazon przygotowaliśmy metodą zwykłą, biorąc na cząsteczkę produktu dwie cząsteczki chlorowodoru semikarbazydu i odpowiednią ilość octanu sodowego. Otrzymany krystaliczny semikarbazon rozkładał się w 211° :

Analiza:

I. 0,1138 g subst. dało 29,2 cm^3 N (t. 15,5, ciś. 748 mm). II. 0,1202 g subst. dało 31,2 cm^3 N (t. 14, ciś. 736 mm). III 0,2076 g subst. dało 0,3898 g CO_2 i 0,1478 g H_2O .

Obliczono dla $C_{12}H_{22}O_2N_6$: N 29,78; C 51,07; H 7,80. Otrzymano: N I 29,52 II 29,64; C 51,20; H 7,91.

Z analiz tych wynika, że otrzymany semikarbazon jest dwusemi-karbazonem, a więc odpowiada dwukarbonilowemu związkowi. Biorąc pod uwagę skład chemiczny naszego związku, jego skręcalność i wybitną zdolność redukowania, należy przyjść do wniosku, że jest on aldehydem 1-kwasu pinonowego, co zresztą zamierzone przez nas utlenienie tlenkiem srebra powinno wyjaśnić.

Utlenienie tlenkiem srebra. Do 200 cm³ wody dodaliśmy 5 g naszego produktu i 10 g tlenku srebra. Reakcja przebiegała na zimno i trwała kilka dni. Wyosobnione z produktów reakcji kwasy były stałe i po przekrystalizowaniu z ligroiny posiadały następujące własności: t. topn. 66—67°, $[\alpha]_D - 53,6^\circ$.

Analiza:

I. 0,2057 g subst. dało 0,4928 g CO₂ i 0,1635 g H₂O. II. 0,1944 g subst. dało 0,4628 g CO₂ i 0,1532 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₁₆O₃: C 65,22; H 8,69. Otrzymano: C I 65,34 II 64,93; H I 8,83 II 8,78.

Zarówno stałe fizyczne, jak też analizy całkowicie odpowiadają *l*-kwasowi pinonowemu, z czego wynika, że przez utlenienie glikolu dwuchromianem zamiast oczekiwanego ketolu istotnie otrzymaliśmy aldehyd 1-kwasu pinonowego. Z powstawania w naszych warunkach tego aldehydu należy wnioskować, że *l*-kwas pinonowy powinien być stałym składnikiem kwaśnych produktów utlenienia *l*-pinenu, jednak ani Baeyer¹⁾, ani Wagner²⁾ lewego kwasu pinonowego nie wyosobnili. Dopiero Barbier³⁾ pierwszy otrzymał *l*-kwas pinonowy i tłumaczył jego powstanie wysoką skręcalnością wyjściowego pinenu ($\alpha - 37,2^\circ$). Następnie O. Wallach⁴⁾ otrzymał *l*-kwas pinonowy przez utlenienie syntetycznego pinenu. Tłumaczenie Barbiera nie wydaje się nam słuszne, należy raczej przypuszczać, że z *l*-pinenu zawsze powstaje *l*-kwas pinonowy, tylko trudniej go wyosobnić, niż wyżej topliwe i łatwiej krystalizujące kwasy pinonowy i pinononowy, lewy zaś kwas pinonowy pozostaje w ługu pokrystalicznym.

Streszczenie.

Stosując metodę podbrominową do badania niższych frakcyj obojętnych produktów utlenienia *l*-pinenu w roztworze acetonowym (88°—97° ciś. 2 mm) otrzymaliśmy kwas norpinowy o t. top. 179°, jako produkt utlenienia aldehydu kwasu pinononowego, oraz bromek C₁₀H₁₄O₂Br₂ o t. top. 116°. Taki sam bromek powstaje również z glikolu pinenu, co świadczy o tem, że są one bromkami ketolu. Z tego bromku zrege-

¹⁾ A. Baeyer, Ber. 29, 22 (1896).

²⁾ G. Wagner, Ber. 29, 882 (1896).

³⁾ Barbier, C. r. 147, 598 (1908).

⁴⁾ O. Wallach, A. 368, 3 (1909).

nerowaliśmy ketol o następujących własnościach: t. top. 35° — 36° , t. w. 98° — 99° ciś. 2 mm. Z ketolu przygotowaliśmy semikarbazon o t. top. 204° , bromek o t. top. 116° i pochodną benzalową (dwie izomeryczne odmiany: optycznie czynną t. top. 78° — 79° i optycznie nieczynną t. top. 98° — 99°). Ogrzewając frakcje niższe z alkoholowym roztworem ługu otrzymaliśmy kwas pinononowy o t. top. 131° — 132° i ketol. Wreszcie przez utlenienie glikolu dwuchromianem otrzymaliśmy aldehyd *l*-kwasu pinonowego o t. top. 86° — 87° , który utleniliśmy na *l*-kwas pinonowy o t. top. 66° — 67° . Praca niniejsza jest rozwinięciem naszych poprzednich badań nad obojętnymi produktami utlenienia pinenu i łącznie obejmuje opracowanie około 90% ogólnej ilości powstających w naszych warunkach obojętnych produktów. Wobec wyosobnienia i zbadania glikolu pinenu, ketolu i aldehydu kwasu pinonowego sprawę obojętnych produktów utlenienia *l*-pinenu uważamy za wyczerpaną.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Summary.

The action of sodium hypobromite on the neutral oxydation products of pinene (Bp. 88° — 97° , 2mm) gives norpinic acid (Mp. 179°), as a result of oxydation of pinononic aldehyde and a dibromide $C_{10}H_{14}Br_2O_2$ (Mp. 116°). The latter is also formed in a similar way from pinene glycol and both dibromides yield the same ketone-alcohol $C_{10}H_{16}O_2$ (Mp. 35° , Bp. 98° — 99° , 2 mm). Since the reverse process i. e. the bromination of the ketone-alcohol, mp. 35° furnishes the dibromide, mp. 116° , it is evident that the latter is a derivative of the former. The ketone-alcohol, mp. 35° forms a semicarbazone (Mp. 204°) and 2 isomeric benzylidene derivatives (Mp. 78° — 79° , leavus and Mp. 98° , inactive). If, on the other hand, the original product (Bp. 88° — 97° , 2mm.) is digested with sodium ethoxide, pinononic acid (Mp. 131°) and the ketone-alcohol, Mp. 35° are produced. Finally, bichromate changes pinene glycol to pinonic aldehyde (Mp. 86° , leavus) and this on further oxydation is converted into *l*-pinonic acid.

It is hoped that this and the previous paper, covering about 90% of the whole material obtained, concludes the problem of the neutral oxydation products of pinene.

Organic Chemistry Department
University Stephen Batory, Wilno.