

### 299. W. Carleton Williams: Ueber Terebinsäure und Pyroterebinsäure.

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)  
(Eingegangen am 7. August.)

Aus dem Terpentinöl entsteht bekanntlich durch Oxydation mit Salpetersäure Terebinsäure, aus dieser durch Austritt von Kohlensäure Pyroterebinsäure. Da aus der Constitution dieser beiden Säuren offenbar Schlüsse auf die Constitution des Terpentinöls selbst gezogen werden können, so habe ich es für geeignet gehalten, diese Zersetzungsprodukte des Terpentinöls näher zu untersuchen.

Die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sind von Bromëis<sup>1)</sup>, Rabourdin<sup>2)</sup> Caillot<sup>3)</sup> und in neuerer Zeit wieder von Svanberg und Eckmann<sup>4)</sup> untersucht worden. Die Resultate dieser Beobachter weichen wesentlich von einander ab, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass das Terpentinöl nicht immer rein und frei von Verfälschung gewesen ist. Das zu meinen Versuchen angewandte Terpentinöl war stets durch wiederholte Rektifikation möglichst gereinigt. Nach zahlreichen Versuchen fand ich zur Darstellung der Terebinsäure die folgende Methode am geeignetsten: 200 Grm. Terpentinöl werden allmählig mit 800 Grm. Salpetersäure vom sp. Gew. 1.25 versetzt und auf 80° erwärmt; wenn die Einwirkung beendigt ist, so erhitzt man noch 24 Stunden im Wasserbade, indem man portionsweise so lange Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. zufüllt, bis das Anfangs gebildete Harz durch weitere Oxydation verschwindet, dann wird auf  $\frac{1}{3}$  des Volums eingedampft und Wasser zugesetzt. Der flockige gelbe Niederschlag soll nach Caillot Terephtalsäure und Terebenzinsäure enthalten. Svanberg und Eckmann ziehen das Auftreten von Terephtalsäure in Zweifel, während Hofmann<sup>5)</sup> geringe Mengen von Insolinsäure (Terephtalsäure) beobachtet hat. Ogleich ich genau nach Caillot's Vorschrift verfuhr, konnte ich in dem aus 200 Grm. Terpentinöl erhaltenen Niederschlag keine Terephtalsäure auffinden. Die eingedampfte Flüssigkeit setzt dann beim Stehen Krystalle von Terebinsäure und saurem oxalsaurem Ammoniak ab. Beide können durch wiederholte Krystallisation getrennt werden, oder auch dadurch, dass man die Oxalsäure mit essigsaurem Blei ausfällt. Für die reine Terebinsäure fand ich den Schmelzpunkt 175°, während Caillot 168° angiebt.

Man erinnert sich, dass die Terebinsäure nach Svanberg's und

1) Ann. Chem. Pharm. XXXVII, 297.

2) ibid. LII, 392.

3) Ann. Chim. Phys. (3) XXI, 27.

4) Journ. f. Chem. LXVI, 219 und Limpricht's Lehrbuch p. 1016.

5) Ann. Chem. Pharm. XCVII, 209.

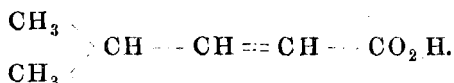
Eckmann's Angaben die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, ausser den terebinsauren Salzen:  $C_7 H_9 M O_4$  auch noch die sog. diaterebinsauren Salze:  $C_7 H_{10} M_2 O_5$  zu erzeugen. Ich kann diese Angaben, so auffallend sie auch sind, nur bestätigen. Durch Auflösen von kohlenurem Baryt in der Säure und Verdampfen erhielt ich den nicht krystallisirbaren terebinsauren Baryt:  $(C_7 H_9 O_4)_2 Ba + 2H_2 O$ , durch Kochen mit Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryt's durch Kohlensäure und Fällen durch Alcohol den krystallinischen diaterebinsauren Baryt:  $C_7 H_{10} Ba O_5 + 3H_2 O$ . Das terebinsaure Silber:  $C_7 H_9 Ag O_4$  scheidet sich in Krystallen aus, wenn eine durch Lösen von Silbercarbonat in der Säure dargestellte Lösung verdunstet oder nach dem Eindampfen erkaltet. Das diaterebinsaure Silber:  $C_7 H_{10} Ag_2 O_5$  erhält man als krystallinischen Niederschlag aus dem diaterebinsauren Baryt. Durch Verdunsten der Mutterlange, aus welcher sich das terebinsaure Silber abgesetzt hatte, erhielt ich ausserdem ein krystallisirtes Silbersalz von der Formel:  $C_7 H_9 Ag O_4 + C_7 H_{12} O_5$ , welches bei  $110^0$  kein Wasser verliert.

Die Pyroterebinsäure wurde von Rabourdin entdeckt; er erhielt sie durch trockne Destillation der Terebinsäure. Chautard<sup>1)</sup> zeigte, dass sie in die Reihe der Acrylsäure gehört, insofern sie beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Buttersäure erzeugt. Welche Buttersäure dabei gebildet wird, war seither nicht festgestellt.

Die Ausbeute an Pyroterebinsäure ist fast quantitativ. Die reine Säure siedet bei  $210^0$ . Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniumsals dargestellt und durch Krystallisation gereinigt, entsprach der Formel:  $C_6 H_9 Ag O_2$ ; das leicht lösliche, in Blättchen krystallisirte Baryumsalz der Formel:  $(C_6 H_9 O_2)_2 Ba + 5H_2 O$ . Mit Brom vereinigt sich die Pyroterebinsäure direct zu einer Substanz, welche, wenngleich schwierig, krystallisirt erhalten werden kann, und die nach einer Brombestimmung als Bibromcapronsäure anzusehen ist:  $C_6 H_{10} Br_2 O_2$ . Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird diese Verbindung wieder in Pyroterebinsäure übergeführt. Danach war wenig Hoffnung vorhanden, die Pyroterebinsäure selbst durch Natriumamalgam zu Capronsäure zu reduciren, ich habe den Versuch trotzdem angestellt, aber ohne Resultat. Ich habe dann die Pyroterebinsäure mit starker Jodwasserstoffsäure zu reduciren versucht. In der That entstand eine flüchtige Säure, die den charakteristischen Geruch der Capronsäure besitzt, und in deren Silbersalz 48.36 pCt. Ag gefunden wurde, während die Formel:  $C_6 H_{11} Ag O_2$  48.43 pCt. verlangt. Durch Erhitzen von Pyroterebinsäure mit Bromwasserstoff erhielt ich kleine Mengen einer krystallisirten Verbindung, leider zu wenig, um eine Analyse ausführen zu können.

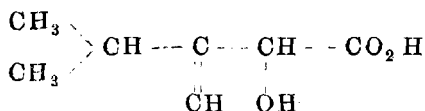
<sup>1)</sup> Ann. Pharm. XXVIII, 192.

Die Spaltungsprodukte der Pyroterebinsäure beim Schmelzen mit Kali wurden besonders sorgfältig untersucht. Die Schmelze wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt; die Hälfte des Destillats wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Im Rückstand blieb ein krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem durch doppelte Zersetzung ein Silbersalz dargestellt wurde; es zeigte die Form des essigsauren Silbers und enthielt 64.63 pCt. Ag. Die überdestillirte Buttersäure wurde zunächst in das Kalksalz umgewandelt. Dieses zeigte sich in heissem Wasser löslicher als in kaltem und gab verwitternde Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser (gefunden 29.60 pCt. bei 100°). Der Calciumgehalt wurde zu 13.57 pCt. gefunden. Das durch doppelte Zersetzung dargestellte Silbersalz bildete glänzende Blättchen; es enthielt 55.40 pCt. Ag. Diese Resultate machen es unzweifelhaft, dass bei der durch Kali ausgeführten Spaltung der Pyroterebinsäure neben Essigsäure Isobuttersäure entsteht. Eine entsprechende Spaltung tritt auch beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein, nur wird neben Isobuttersäure Oxalsäure gebildet. Durch diese Zersetzung darf man es als nachgewiesen ansehen, dass der Pyroterebinsäure die folgende Formel zukommt:



Aus dieser Constitution der Pyroterebinsäure die der Terebinsäure selbst herzuleiten dürfte schwer sein, und da das Terpentingöl zunächst Terebinsäure liefert, so kann auch ein directer Schluss auf seine Constitution aus derjenigen der Pyroterebinsäure nicht gezogen werden; man könnte höchstens die Ansicht für berechtigt halten, das Isopropyl der Pyroterebinsäure stamme aus dem Terpentingöl selbst und sei als solches schon in diesem enthalten.

Ueber die Constitution der Terebinsäure sich eine Ansicht zu bilden, ist, wie eben angedeutet, schwer. Da sie bei der Formel  $\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{O}_4$  eine einbasische Säure ist, so können wohl kaum zwei Carboxylgruppen in ihr angenommen werden, es liegt also zunächst nahe in ihr, etwa wie in den Aldehyden, die Gruppe  $\text{---COH}$  und ausserdem den Wasserrest, oder auch neben dem Wasserrest das Carboxyl der Acetone:  $\text{---CO---}$ , anzunehmen. In beiden Fällen könnte zur Noth der Austritt von  $\text{CO}_2$  gedeutet werden; aber die Eigenschaft der Terebinsäure, auch die sog. diaterebinsauren Salze zu bilden, bliebe unerklärt. Die Annahme, die Terebinsäure sei nach der Formel:



constituirt, würde die bekannten Thatsachen noch am besten zu interpretiren gestatten; aber eine solche Formel ermangelt zu sehr der Analogie, um ohne experimentellen Beweis angenommen werden zu können. Leider haben alle Versuche, die bis jetzt mit der Terebinsäure angestellt worden sind, entweder zu negativen Resultaten oder wenigstens zu Resultaten geführt, aus welchen bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden können.

Die Terebinsäure wird weder durch Einwirkung von Natriumamalgam, noch durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure verändert. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen; ebenso wenig von Chromsäure. Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt oxydirend und erzeugt neben Kohlensäure auch Essigsäure; dieselben Produkte entstehen auch bei Einwirkung von übermangansaurem Kali. Durch schmelzendes Kali wird unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls Essigsäure gebildet, während andere Produkte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnten.

Kocht man Terebinsäure mit Wasser und Silberoxyd, so wird nur terebinsaures Silber:  $C_7 H_9 Ag O_4$  gebildet, nicht etwa diaterebinsaures Salz; es tritt keine Reduction des Silbers ein und die Terebinsäure wird nicht oxydirt. Dies spricht gegen die Annahme, dass die Aldehydgruppe  $-COH$  in der Terebinsäure enthalten sei, eine Annahme, die übrigens auch deshalb unwahrscheinlich erscheint, weil die Terebinsäure das Produkt einer lang andauernden Behandlung mit Salpetersäure ist, und weil sie von Salpetersäure nicht weiter verändert wird.

In der Hoffnung, so Aufschluss über die Form zu erhalten, in welcher die beiden Sauerstoffatome in der Terebinsäure enthalten sind, wurde die Säure mit Phosphorsuperchlorid behandelt. Auf 1 Mol. Terebinsäure wurden etwas mehr als 2 Mol. Phosphorsuperchlorid angewandt und das Gewicht bis zum Schmelzen erhitzt. Das Produkt wurde zur Zerstörung der Chlorverbindungen des Phosphors in Eiswasser gegossen, und es wurde so ein schweres Oel erhalten, welches von kaltem Wasser nur sehr langsam, von siedendem aber leicht zerlegt wird. Es liefert so eine völlig weisse, in Wasser sehr lösliche, aber krystallisirbare Säure, die nach dem Umkrystallisiren bei  $189.5-190^{\circ}$  schmilzt. Die Analyse ergab, dass diese Säure Monochlorterebinsäure:  $C_7 H_9 Cl O_4$  ist. Ihre Salze sehen denen der Terebinsäure sehr ähnlich; das Bleisalz ist nach der Formel:  $(C_7 H_8 Cl O_4)_2 Pb + 3 H_2 O$  zusammengesetzt; es verliert bei  $100^{\circ}$  zwei Mol. Krystallwasser. Beim Kochen mit Barythydrat erzeugt die gechlorte Säure ein dem diaterebinsauren Baryt entsprechendes Barytsalz:  $C_7 H_9 Cl Ba O_5 + H_2 O$ . Von Natriumamalgam wird die Chlorterebinsäure zurückverwandelt. Die Bildung dieser gechlorten Säure musste, da die Behandlung mit Phosphorchlorid bei verhältnissmässig

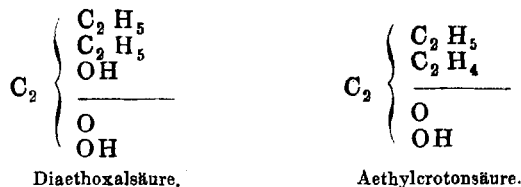
niederer Temperatur ausgeführt worden war, etwas auffällig erscheinen, und es wurde daher bei einer zweiten Operation das gebildete Chlorid im luftverdünnten Raum destillirt. Die zuerst übergehenden, bei der Rektifikation zwischen 78—80° siedenden Antheile bestanden aus Phosphortrichlorid; es war also jetzt einleuchtend, dass das Phosphorsuperchlorid substituierend gewirkt hatte. Das bei der Destillation im Vacuum bei hoher Temperatur siedende Oel gab, obgleich nicht völlig rein, bei einer Chlorbestimmung Zahlen, welche jedenfalls zeigen, dass es 2 Atome Chlor enthält. Diese Einwirkung des Chlorphosphors zeigt wiederum, dass die Terebinsäure nicht wohl als Dicarbonsäure angesehen werden kann, sie hätte dann ein Anhydrid oder ein Dichlorid liefern sollen; sie spricht aber auch nicht grade zu Gunsten der Annahme, dass Hydroxyl, oder dass die Aldehyd- oder Acetongruppe in der Terebinsäure enthalten sei. Die beiden Sauerstoffatome scheinen vielmehr mit bemerkenswerther Festigkeit von Kohlenstoff gebunden zu sein.

### 300. W. Petrieff: Ueber die Aethylcrotonsäure.

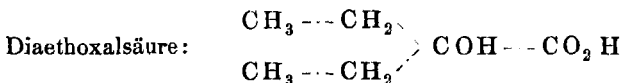
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

In ihrer bewundernswürdigen Arbeit über die Säuren der Acrylsäurereihe beschreiben Frankland und Duppa<sup>1)</sup> eine mit der Pyroterebinsäure isomere Säure, die sie als Aethylcrotonsäure bezeichnen. Dieselbe Säure ist auch unter Geuther's Leitung von Wackenroder<sup>2)</sup> bearbeitet worden. Frankland und Duppa stellen die Aethylcrotonsäure und die Diaethoxalsäure, aus welcher sie entsteht, durch folgende Formeln dar:



Nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise können beide Säuren durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 1.

<sup>2)</sup> Jahresb. 1867, 453.