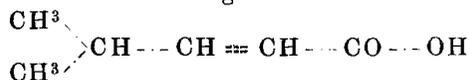


190. Rud. Fittig und Bertram Mielek: Ueber die Constitution der Terebinsäure.

(Eingegangen am 3. Mai.)

In der zweiten Mittheilung über die Sorbinsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, 276) hat der Eine von uns die Absicht ausgesprochen, die mit der Hydrosorbinsäure isomere Brenzterebinsäure einem genauen Studium zu unterwerfen. Als wir mit Versuchen dieser Richtung beschäftigt waren, erschien die Mittheilung von Williams (diese Ber. VI, 1094), welche viele der von uns theils schon begonnenen, theils beabsichtigten Versuche überflüssig machte. Wir haben trotzdem aber unsere Untersuchung fortgesetzt, weil die Arbeit von Williams mehrere wichtige Fragen unerledigt lässt und Prof. Kekulé uns freundlichst mittheilte, dass weder er, noch Hr. Williams die Absicht hätten, weiter über diesen Gegenstand zu arbeiten.

Was zunächst die Brenzterebinsäure anbetrifft, so bestätigen unsere Versuche die von Williams aufgestellte Formel:



und beweisen die Verschiedenheit derselben von der Hydrosorbinsäure.

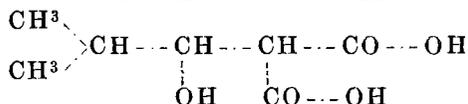
Wir haben die aus der Brenzterebinsäure mit Jodwasserstoffsäure entstehende Capronsäure genauer untersucht und gefunden, dass diese in jeder Beziehung identisch ist mit der aus dem Cyanür des Gährungsamylalkohols erhaltenen Säure.

Ueber einige andere Abkömmlinge, namentlich über das prachtvoll krystallisirende, bei 55⁰ schmelzende Bromadditionsprodukt und die daraus entstehende, mit der Sorbinsäure isomere Säure, welche wir bis jetzt nur in kleiner Menge erhalten haben, werden wir demnächst in einer ausführlichen Mittheilung berichten.

Die Frage nach der Constitution der Terebinsäure lässt Hr. Williams ganz unentschieden und stellt nur einige Hypothesen auf, welche, wie er selbst sich nicht verhehlt, in hohem Grade unwahrscheinlich sind.

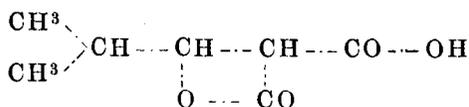
Wir glauben, dass, nachdem die Constitution der Brenzterebinsäure festgestellt ist, die seit längerer Zeit bekannten Thatsachen vollkommen ausreichen, um die Natur und die Constitution der Terebinsäure abzuleiten.

Die einbasische Terebinsäure ist unzweifelhaft das lactidartige Anhydrid der Diaterebinsäure. Für die letztere Säure ergibt sich mit einem sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die Formel:

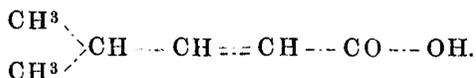


Sie ist eine gesättigte, dreiatomige, zweibasische Säure, homolog mit der Aepfelsäure und als Oxypimelinsäure aufzufassen, und es ist immerhin interessant, dass die einzige mit Sicherheit bekannte Modification der Pimelinsäure selbst bis jetzt nur aus dem mit dem Terpentinöl nahe verwandten Campher, durch Schmelzen von Campher-säure mit Kalihydrat (Kachler, Ann. 169, 168), erhalten worden ist.

Die Diaterebinsäure zerfällt beim Freiwerden aus ihren Salzen oder wahrscheinlich erst beim Eindampfen ihrer Lösung in Wasser und ein Lactid:



Das ist die Terebinsäure. Von dieser spaltet sich bei der trocknen Destillation ein Molekül Kohlensäure ab; dadurch wird die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome veranlasst, und es entsteht die Brenzterebinsäure:



Dass diese nahen Beziehungen bisher nicht erkannt worden sind, hat seinen Grund wohl hauptsächlich darin, dass man die lactidartigen Anhydride allgemein den eigentlichen Säureanhydriden an die Seite stellte und annahm, dass sie, ebenso wie diese, in Berührung mit Wasser oder kohlen-sauren Alkalien in die Säuren übergehen müssen. Die lactidartigen Anhydride aber können, wie wir in einer im nächsten Heft der Annalen erscheinenden Arbeit über die Piperinsäure zeigen werden, ausserordentlich beständige Körper sein, ja sie können sich sogar aus Säuren bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von kohlen-saurem Natrium bilden und aus alkalischen Flüssigkeiten abscheiden.

Das eigenthümliche Verhalten der Terebinsäure ist somit vollständig klar. Durch Wasser und kohlen-saure Salze wird die Lactid-Bindung nicht aufgehoben, wohl aber beim Zusammentreffen mit starken, freien Basen.

Wir halten es nicht für unmöglich, dass es uns bei einiger Vorsicht gelingen wird, die Diaterebinsäure selbst zu isoliren, und sind im Augenblick damit beschäftigt, das Vorhandensein der alkoholischen Hydroxylgruppe in dieser Säure mit unzweifelhafter Gewissheit nachzuweisen. Ob die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe, welche bei der Bildung der Brenzterebinsäure austreten, so wie in der Formel angenommen, oder umgekehrt vertheilt sind, wird sich schwer entscheiden lassen; jedoch spricht die Leichtigkeit, mit welcher sich ein Mol. Kohlensäure abspaltet, dafür, dass die beiden Carboxylgruppen,

wie in der Isobernsteinsäure, der Aethylmalonsäure etc., die sich ebenso verhalten, mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. — Nach unseren bisherigen Erfahrungen findet die Bildung lactidartiger Anhydride nur bei denjenigen Säuren mit Leichtigkeit statt, bei welchen die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, und wir waren längere Zeit geneigt, auch für die Diaterebinsäure eine derartige Constitution anzunehmen; allein dann lassen sich die ganz glatt verlaufenden Prozesse nicht in so einfacher Weise erklären, wenigstens nicht, wenn man in der Brenzterebinsäure doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome und nicht unvollständige Sättigung eines Kohlenstoffatoms annehmen will.

Die obigen Formeln der Diaterebinsäure und Terebinsäure werfen auch einiges Licht auf die Constitution des Terpentins. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass die beiden Methylgruppen der Terebinsäure als zwei Seitenketten im Terpentinsöl schon enthalten sind, da es noch unwahrscheinlicher ist, dass die eine derselben bei der Oxydation gebildet werde, wird man fast zu der Annahme genöthigt, dass das im Terpentinsöl wohl unzweifelhaft enthaltene Propyl bei der Oxydation unangegriffen geblieben sei. Dann aber ist dieses Propyl, und folglich auch das im Cymol aus Terpentinsöl, nicht normales Propyl, sondern Isopropyl. Vielleicht ist das Terpentinsöl ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe, von denen der eine reines Propyl, der andere Isopropyl enthält, vielleicht beruht darauf zum Theil das verschiedene Verhalten der Terpentinsöle von verschiedenem Ursprung und die Ursache, weshalb sich diese zur Darstellung der Terebinsäure nicht alle gleich gut eignen. Dass das Cymol von verschiedenem Ursprung normales Propylmethylbenzol enthalte, haben die Versuche von Fittica (diese Ber. VII, 323) mit Sicherheit ergeben; dass sie aber ausschliesslich daraus bestehen, kann durch die bis jetzt publicirten Arbeiten wohl schwerlich als bewiesen angesehen werden.

Tübingen, den 30. April 1874.

191. H. Hlasiwetz: Ueber das Orosolon.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Im 7. Heft dieser Berichte, S. 564 führt v. Gorup-Besanez den Nachweis, dass die krystallisirten Bestandtheile der Wurzeln von *Imperatoria ostruthium* und *Peucedanum officinale* nicht, wie man bislang geglaubt hatte, identisch sind. Statt des gesuchten Imperatorins erhielt er aus der Meisterwurzel eine neue Verbindung von der empirischen Formel $C_{14}H_{17}O_2$, das „Ostruthin“, und er schliesst seinen interessanten Bericht mit den Worten: