

Kohlensäure abspaltet und sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu verbinden vermag. Die salzsaure Verbindung vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Von Salzen wurden dargestellt das Baryumsalz, Bleisalz, Kupfersalz, Zinksalz und Silbersalz. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und zum Theil unkrystallisirbar. Das Silbersalz ist äusserst leicht zersetzlich; gelindes Erwärmen seiner wässrigen Lösung bewirkt sofort die Bildung eines Silberspiegels. Durch Weingeist wird es aus wässriger Lösung als weisser, flockiger, allmählig körnig werdender Niederschlag gefällt.

Die trockene Destillation der Säure mit Kalk liefert eine ölige, in Wasser lösliche Base (vielleicht identisch oder isomer mit Methylpiperidin?), welche ein krystallisirbares, leicht lösliches Platinsalz bildet. Daneben entstehen kleine Mengen von Ammoniak.

Von dem Studium dieser Base, mit dem ich soeben beschäftigt bin, erwarte ich weitere Aufschlüsse über die Constitution des Tropins.

57. W. Roser: Zur Kenntniss der Terebinsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In Verfolg eines von Professor Fittig gegebenen Gedankengangs liess ich auf Terebinsäureäther Natrium einwirken, um aus einer Natriumverbindung, deren Entstehung man nach den von Brecht¹⁾ mit Isocaprolacton, dem Spaltungsprodukt der Terebinsäure, gemachten Beobachtungen erwarten konnte, durch Behandlung mit Alkylhalogenen zu Homologen der Terebinsäure zu gelangen; der Reaktionsverlauf ist jedoch ein anderer²⁾.

Natrium reagirt mit Terebinsäureäther, $C_9H_{14}O_4$, (Siedep. 273 bis 276) unter Wasserstoffentwicklung; das aus wasserfreiem Aether in

¹⁾ J. Brecht, Ann. Chem. 208, 58.

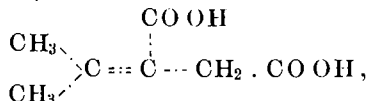
²⁾ Die Terebinsäure wurde nach den Angaben von B. Mielck (Ann. 180, 45) dargestellt unter Benutzung der von Brecht angegebenen Verbesserung, welche in der Entfernung der Oxalsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure besteht. Aus den Mutterlaugen der Terebinsäure gelang es mir zwei Säuren darzustellen. Die eine $n(C_3O_2H_4)$ ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 96° , krystallisirt in weichen dünnen Blättern und giebt gut charakterisirte Salze, die zweite $n(C_5O_2H_6)$ krystallisirt sehr schön in grossen Tafeln aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist; sie schmilzt bei 206° .

kleinen, weissen Nadeln krystallisirende Reaktionsprodukt ($C_9H_{13}O_4Na$) ist aber nicht eine Natriumverbindung, analog der aus Isocapro lacton erhaltenen, sondern das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers; dieser ($C_9H_{14}O_4$), durch Säuren aus dem Salz frei gemacht, ist flüssig und unterscheidet sich von dem isomeren Terebinsäureäther wesentlich durch seine sauren Eigenschaften. Durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber wurde das Silber-salz ($C_9H_{18}O_4Ag$) des sauren Aethers erhalten, es ist in Wasser schwer löslich und äusserst unbeständig. Beim Verseifen entsteht aus dem sauren Aether die Teraconsäure ($C_7H_{10}O_4$), welche Geissler¹⁾ schon unter den Destillationsprodukten der Terebinsäure fand.

Da an Stelle von Natrium bei Acetessigäther und Malonsäureäthersynthesen vielfach mit Erfolg Natriumäthylat angewandt wurde, untersuchte ich, ob dieses auch mit Terebinsäureäther so reagire wie das Metall. Terebinsäureäther mit 1 Aequivalent Natriumäthylat in alkoholischer Lösung behandelt, liefert ebenfalls das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers; ein zweites Aequivalent Natriumäthylat wirkt verseifend auf das primär gebildete Salz des sauren Aethers, es entsteht teraconsaures Natrium, bei einigen Versuchen jedoch, bei welchen ich die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten zu haben glaubte, entstand bernsteinsaures Natrium.

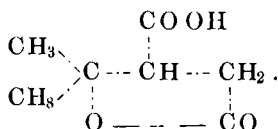
Um die Bedingungen für die Entstehung der Bernsteinsäure festzustellen, machte ich unter Aufwand von viel Material eine grosse Anzahl von Versuchen, immer unter möglichstem Ausschluss von Wasser, ohne jene Säure wieder zu erhalten. Ganz neuerdings wurde ich nun bei der Verseifung einer grösseren Menge Terebinsäureäthers mit alkoholischem Kali durch die Bildung von Bernsteinsäure überrascht und vermthe daher, dass für ihre Entstehung die Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser erforderlich ist. Als Spaltungsprodukt des Terebinsäureäthers entsteht neben bernsteinsauerm Natrium vielleicht Aceton, welches in kleineren Mengen schwer zu fassen ist, ich suchte vergeblich nach diesem.

Da die Teraconsäure in naher Beziehung zur Isocapro nsäure steht, zweibasisch ist, beim Destilliren ein Anhydrid bildet und mit BrH eine substituirte Säure der γ -Reihe giebt, kommt ihr sehr wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu:

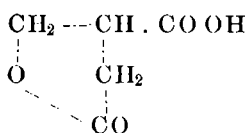


und die Terebinsäure ist wegen ihrer nahen Beziehungen zu Isocapro lacton, Teraconsäure und Bernsteinsäure:

¹⁾ Geissler, Ann. Chem. Pharm. 208, 50.

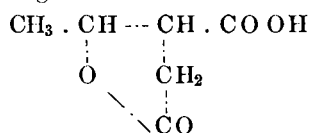


Danach ist die Terebinsäure homolog mit



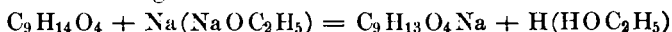
Paraconsäure.

und

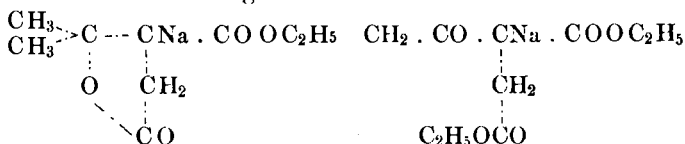


Aethylidenhydratsuccinsäure. ¹⁾

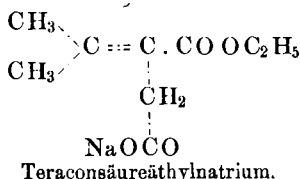
Um die Entstehung der Teraconsäure aus der Terebinsäure zu erklären, muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureäther zuerst eine Natriumverbindung analog dem Natracetbernsteinsäureäther gebildet werde, dass diese sich jedoch sofort in das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers umlagere. Die Reaktionen bei der Bildung des Teraconsäureäthers verlaufen nach folgender Gleichung:



und können durch die aufgelösten Formeln veranschaulicht werden;



hypoth. Natriumterebinsäureäther analog dem Natracetbernsteinsäureäther



Nach obiger Formel der Terebinsäure ist die Diaterebinsäure eine Oxyisopropylbernsteinsäure und ist demnach nicht unmöglich, dass man durch Oxydation der Isopropylbernsteinsäure die Terebinsäure darstellen kann.

Isopropylbernsteinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, aus Acetessigäther mit Monochloressigäther und Isopropyljodid dargestellt nach den analogen Synthesen Conrad's ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt gut, schmilzt bei 114° ; ihr Calciumsalz fällt beim Kochen der Säure mit Ammoniak und Chlorcalcium krystallinisch aus und enthält ein Molekül Krystallwasser, welches erst bei 110° entweicht ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$).

¹⁾ Gantter, Dissertation Würzburg 1878.

Die Isopropylbernsteinsäure ist demnach nicht identisch mit der aus Camphersäure beim Schmelzen mit Kali entstehenden Pimelinsäure, wahrscheinlich aber mit der Säure, welche Mielek ¹⁾ aus Terebinsäure beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff erhielt. Zu dem Oxydationsversuch reichte die Menge der erhaltenen Isopropylbernsteinsäure nicht aus.

Ferner untersuchte ich, um weitere Beziehungen zwischen Terebinsäure und Teraconsäure zu finden, die Chlorterebinsäure, deren Entstehung Williams ²⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure beobachtete. Williams hat nur sehr wenig über die fragliche Säure mitgeteilt. Die Reaktion zwischen Terebinsäure und Phosphorpentachlorid geht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad vor sich; wendet man 3 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül $C_7H_{10}O_4$ an, so erhält man durch Zersetzung der gebildeten Chloride vermittelst Wasser circa 70 pCt. der theoretischen Menge Chlorterebinsäure (Schmelzp. 191°). Diese Chlorterebinsäure giebt ein leicht lösliches in Nadeln krystallisirendes Calciumsalz ($C_7O_4H_8ClCa + 2H_2O$), dessen Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Salzes entweicht. Das Silbersalz, $C_7O_4H_8ClAg$, wird aus dem Ammoniaksalz mit salpetersanrem Silber als krystallinischer Niederschlag erhalten. Die der Diachlorterebinsäure entsprechenden Salze konnte ich nicht darstellen, weil das Chloratom beim Kochen der Säure mit Alkalien leicht austritt. Williams giebt nicht an, wie er das Baryumsalz $C_7H_9ClO_5Ba + H_2O$ darstellte.

In der Mutterlauge der Chlorterebinsäure (Schmelzp. 191°) sind leichter lösliche Säuren enthalten; eine Krystallisation derselben (Schmelzp. $160-170^\circ$) enthielt 18.87 pCt. Chlor, während die Monochlorterebinsäure 18.46 pCt. Chlor verlangt; danach scheint eine isomere Chlorterebinsäure entstanden zu sein.

Die bei 191° schmelzende α -Chlorterebinsäure spaltet beim Erhitzen über die Schmelztemperatur Chlorwasserstoff ab und es entsteht eine ungesättigte Säure, für welche ich die Benennung Terebilensäure vorschlage. Diese schmilzt bei 169° , sublimirt unzersetzt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln oder kurzen Prismen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das in Wasser leicht lösliche Calciumsalz $C_7H_7O_4Ca$ krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $C_7H_7O_4Ag$ ist sehr beständig und krystallisirt in schönen Prismen.

Um nachzuweisen, dass die Terebilensäure auch die der Diaterebinsäure entsprechenden Salze bildet (durch Kochen mit Kalkmilch erhielt ich nur terebilensaures Calcium), wurde die Säure mit einer bestimmten Menge Aetzkali gekocht und der Ueberschuss des Kalis durch Titriren

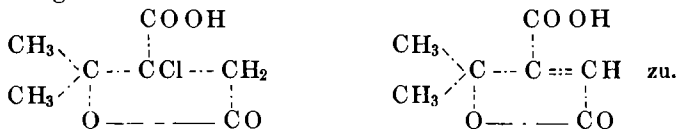
¹⁾ Mielek, Ann. Chem. 180, 45.

²⁾ W. C. Williams, Ber. VI, 1096.

bestimmt. Die gebundene Menge des Kaliums entspricht 2 Atomen auf 1 Molekül Säure. Bei diesem Versuch machte ich die Beobachtung, dass das diaterebilsaure Kalium sich beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung zersetzt unter Bildung von terebilsaurem Kalium und freiem Alkali; Kohlensäure und die Menge des Wassers sind dabei von keinem Einfluss. Ein ähnliches Verhalten zeigt das diaterebinsaure Kalium, jedoch ist dieses beständiger.

Die Terebilsäure entsteht auch glatt beim Erhitzen der α -Chlorterebinsäure mit wenig Wasser auf 140° im geschlossenen Rohr. Kocht man die α -Chlorterebinsäure mit kohlsauren Alkalien, so entsteht eine sehr leicht lösliche Säure, vermuthlich Oxyterebinsäure.

Der Chlorterebinsäure und Terebilsäure kommen nach ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten die Constitutionsformeln



Die Addition von Brom und Bromwasserstoff an Terebilsäure findet nur schwierig statt; mit der Untersuchung der dabei entstehenden Körper, welche wahrscheinlich mit aus der Teraconsäure noch darzustellenden Verbindungen identisch sind, der Oxyterebinsäure und der oben in der Anmerkung erwähnten Säuren bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

58. Victor Meyer: Vorlesungsversuche

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Thatsache, dass reines Wasser nicht farblos, sondern blau ist, wird meines Wissens in Vorlesungen entweder gar nicht oder in der von Bunsen angegebenen Weise — Betrachten eines Porzellanscherbens durch eine $1\frac{1}{2}$ Meter lange mit Wasser gefüllte Röhre — demonstriert. Dieser Versuch erlaubt zwar, die Farbe des Wassers zu sehen, allein dieselbe erscheint dabei doch immer nur schwach. Eine intensiv grünblaue Farbe erhält man, wenn man die folgende Anordnung wählt: 5 weite, dünnwandige Glasröhren von 40 mm im Lichten und circa $1\frac{1}{2}$ m Länge werden mittelst Stücken aus weitem Gummischlauch verbunden, und so in eine Röhre von circa $7\frac{1}{2}$ m Länge verwandelt. Die beiden Enden derselben sind durch ebene Glasplatten, die mittelst ange kitteter Metallhülsen festgehalten werden, verschlossen. Die Hülsen tragen seitlich kurze Zuleitungsröhren von