

Die Identität der Säure wurde aus allen von Senhofer und Brunner angegebenen Reactionen erschlossen.

Die für Pyrogallolcarbonsäure sehr charakteristische violette Färbung mit Spuren von Salpetersäure zeigte eine Lösung meiner Säure in kalter conc. Schwefelsäure mit grosser Schönheit.

Das Pyrogallol ist das zweite Trioxybenzol, das durch Kochen mit Kaliumhydrocarbonat in die entsprechende Carbonsäure übergeht; denn beim Phloroglucin hat bereits Will<sup>1)</sup> die Methode mit Vortheil angewandt. Es wäre nun interessant, festzustellen, ob das dritte mögliche Trioxybenzol, das von Barth und Schreder<sup>2)</sup> beschriebene Oxyhydrochinon, welches auch zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung besitzt, gleichfalls eine Carbonsäure liefert.

Da die Darstellung des Oxyhydrochinons viel Zeit erfordert, so konnte ich den Versuch damit bisher nicht ausführen. Ich gedenke nun zunächst bei den Homologen des Oxyhydrochinons, dem Oxyxylohydrochinon und dem Oxythymohydrochinon, die Allgemeinheit dieser Reaction zu prüfen.

Berlin, Organ. Laborat. der Techn. Hochschule.

#### 624. S. Levy: Ueber die Oxydation des Copaivabalsamöls.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Strassburg.]

(Eingegangen am 4. December.)

Als ich für meine demnächst zu veröffentlichende Arbeit »Ueber Condensationsproducte der Terpenylsäure« grössere Mengen dieser Säure, die ja bekanntlich bei der Oxydation von Terpentinöl mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht, nöthig hatte, kam ich auf den Gedanken, auch einmal einige Terpene vom anderem Siedepunkt als die in die Reihe des Terpentinöls und Citronenöls gehörenden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen; ein Gedanke, der um so mehr der Ausführung werth schien, als sich mir beim Studiren der Litteratur dieses Gegenstandes zeigte, dass in gleicher Richtung vor ca. 7 Jahren von Gruenling begonnene, aber nicht zu Ende geführte Versuche zu gut krystallisirten Verbindungen geführt hatten.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chem. IV, 176.

Während für Terpene, wie z. B. das bei 157.5° siedende Terpen des Petersilienöls, das bei 158° siedende Terpen des Spiköls, das bei 176° siedende Terpen des Kümmelöls, die zur Gruppe des Terpentinsöls (Siedep. 158°) und Citronenöls (Siedep. 176°) gehören, von Sauer<sup>1)</sup> und Gruenling<sup>1)</sup> auf Veranlassung von Fittig festgestellt zu sein scheint, dass sie sich wie das Terpentinsöl verhalten und bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure neben Essigsäure und kleinen Mengen Terephtalsäure ein Gemenge von Terebinsäure und Terpenylsäure liefern, haben es die Versuche von Gruenling<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht, dass Terpene von anderem Siedepunkt als die vorgenannten durchaus andere Oxydationsproducte geben.

So giebt z. B. das Terpen des Sadebaumöls (Siedep. 161°) bei der Oxydation mit Chromsäure viel Terephtalsäure, Essigsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure, und bei gleicher Behandlung des Terpens des Copaivabalsamöls, dessen Siedepunkt ungefähr 100° höher liegt als derjenige des Terpentinsöls, habe ich, wie im Nachfolgenden gezeigt werden wird, ausser Essigsäure keine der erwähnten Verbindungen gefunden.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Copaivabalsamöl wurde aus der renommirten Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen, für dessen Reinheit die Firma garantirte.

Durch fractionirte Destillation gelingt es, aus demselben zwei innerhalb einiger Grade constant übergehende Fractionen abzuscheiden, deren eine vollkommen farblos ist, bei 252—254° siedet und bei 24° C. ein spec. Gew. von 0.8978 besitzt. Auf ihr optisches Verhalten geprüft, zeigt dieselbe für eine 100 mm lange Röhre des Wild'schen Polaristrobometers eine Ablenkung von 7° nach links. Sie wurde zuvörderst der Oxydation unterworfen; die andere, bei etwas höherer Temperatur übergehende, soll demnächst hinsichtlich ihres Verhaltens gegen oxydirende Substanzen untersucht werden.

Bei all den vielen Oxydationsversuchen, welche ich über dieses Terpen des Copaivabalsamöls (252—254°) angestellt, habe ich mich im Grossen und Ganzen an die von Fittig und Krafft<sup>3)</sup> zur Gewinnung von Terpenylsäure aus Terpentinsöl gegebene Vorschrift gehalten; nach derselben kommen auf 100 g Terpen 800 g chromsaures Kalium und 1200 g conc. Schwefelsäure, die ihrerseits mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Am besten erhitzt man das Chromsäuregemisch auf dem Sandbade in ca. 6 L fassenden Kolben, die mit langen, gut wirkenden Liebig'schen Kühlern in Verbindung gesetzt sind, und lässt mittelst Tropftrichter ganz allmählich das Oel zufließen.

<sup>1)</sup> Sauer, Gruenling: Ann. Chem. Pharm. 208, 74.

<sup>2)</sup> Gruenling: Beiträge zur Kenntniss der Terpene, Strassburg 1879.

<sup>3)</sup> Fittig u. Krafft: Ann. Chem. Pharm. 208, 72.

Anfangs ist die Reaction äusserst heftig und stürmisch; sie bedarf in diesem Stadium der sorgfältigsten Ueberwachung; aber einmal eingeleitet, verläuft sie ruhiger bei ganz gelinder Wärmezufuhr. Ist ungefähr ein Drittel des in Anwendung kommenden Terpens zugelassen, so beginnen sich grünlich-braun gefärbte, harzartige Massen und Klumpen abzuscheiden, deren Bildung bei weiterem Zufluss von Oel noch zunimmt. In ungefähr 6 Stunden war alles Oel (100 g) zugegeben worden. Schliesslich wurde der Kolbeninhalt noch so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit intensiv grün gefärbt war und das ausgeschiedene, harzige Product ein mehr weisslich-grünes Aussehen angenommen hatte. Dasselbe, durch Coliren von der Mutterlauge getrennt, stellt nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ein hellgrün gefärbtes Pulver dar, welches, wie einige Vorversuche gelehrt haben, das Chromsalz einer starken, noch nicht näher untersuchten Säure ist. Ueber die Natur dieser Säure, von der mir ganz beträchtliche Mengen zur Verfügung stehen, hoffe ich in kurzer Zeit Aufschluss geben zu können.

Die Verarbeitung der Mutterlauge bietet keine Schwierigkeiten weiter dar; nach dem Verdampfen eines Theils der Essigsäure und des etwa unoxydirt gebliebenen Terpens lässt sich ihr leicht durch Extraction mit Aether ein dicker, stark nach Essigsäure riechender Syrup entziehen, aus welchem sich nach völliger Entfernung der Essigsäure bei längerem Verweilen im Eisschrank feine Kryställchen abscheiden. Durch starkes Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreit, stellen sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser grünlich-weiße, prismatische Krystalle dar, die in ihrem Habitus der Terpenylsäure ähneln. Dass es sich aber hier um eine von dieser völlig verschiedene Säure handelt, eine Säure der Formel  $C_6H_{10}O_4$ , haben gemeinschaftlich mit Hrn. stud. P. Englaender ausgeführte Versuche gelehrt.

Die Menge der neuen Säure, welche man auf diese Weise erhält, ist nur sehr gering; sie beträgt höchstens  $1\frac{1}{2}$ —2 pCt. vom Gewicht des angewandten Terpens.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Fittig, für die grosse Liberalität, durch welche er mir die Ausführung dieser lange Zeit in seinem Laboratorium fortgesetzten Oxydationsversuche ermöglicht hat, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank abzustatten.

Strassburg, im Juli 1885.