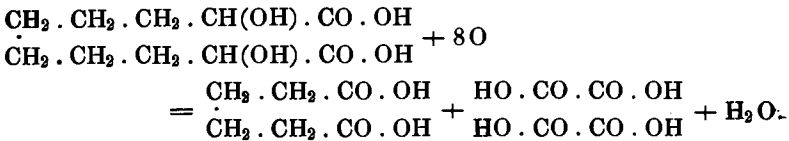


wogegen Dioxysеbacinsäure Oxalsäure und Adipinsäure liefert:



226. Otto Best: Oxyterpenylsäure, ein Oxydationsproduct des Carvols.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Schüttelt man Carvol mit einer vierprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat, so findet unter bemerkbarer Erwärmung energische Oxydation und Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt, bis man auf je 30 g Carvol etwa 2½ L der Oxydationsflüssigkeit (100 g Permanganat) verbraucht hat. Die jetzt rothgefärbte Flüssigkeit entfärbt man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und filtrirt sie vor der Saugpumpe von dem Braunsteinschlamm ab.

Sie enthält die Kaliumsalze der Essigsäure und zweier nicht flüchtiger organischer Säuren. Die erstere wurde durch Destillation eines Theiles der stark mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung im Dampfstrom und Ueberführung der übergegangenen Säure in ihr Silbersalznachgewiesen. Dieses hatte alle Eigenschaften und auch den Metallgehalt des Silberacetates (64.42 und 64.41 statt 64.67 pCt. Silber).

Von den nichtflüchtigen Säuren lässt sich nur die eine (flüssige) ausäthern, die andere (krystallinische) dagegen geht nur spurweise in den Aether über. Um sie zu gewinnen, säuert man die rohe Lösung der Oxydationssalze mit Chlorwasserstoff an, dampft unter wiederholtem Wasserzusatz bis zur Entfernung aller Essigsäure ein, und äthert nun sorgfältig — am besten mit dem Hagemann'schen Apparate — aus. Der Aether hinterlässt eine stark gefärbte syrupförmige Säure, aus welcher sich bei längerem Stehen einige Krystalle der zweiten Säure abscheiden. Letztere bleibt grösstentheils im Wasser gelöst und krystallisirt bis auf geringe Mengen aus, wenn man die Lösung so weit eindampft, dass sie beim Abkühlen eben noch kein

Chlorkalium abscheidet. Die Mutterlauge giebt beim Verdunsten einen Salzurückstand, welchem noch etwas der organischen Säure beigemischt ist, die man am besten durch absoluten Alkohol auszieht und durch Verdampfen desselben nach dem Verdünnen mit Wasser gewinnt.

Mit dem flüssigen Oxydationsproducte habe ich mich noch wenig beschäftigt, das feste dagegen eingehend untersucht und dasselbe als Oxyterpenylsäure erkannt.

1. Oxyterpenylsäure.

Die anfangs braun gefärbte krystallinische Säure kann aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt und so bald auf ihren Schmelzpunkt (190—192°) gebracht, aber nur sehr schwierig vollkommen farblos erhalten werden. Ihre Salze sind meist leicht löslich und gummiartig und eignen sich daher nicht zur Reinigung der Säure. Eine Ausnahme macht fast nur das Silbersalz, zu dessen Reindarstellung man die Säure in eine wässrige Lösung des Natriumsalzes verwandelt und mit Silbernitrat fractionirt ausfällt. Die ersten Niederschläge fallen dunkel, die späteren schneeweiss nieder. Sie werden gesammelt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so als ein weisses anscheinend amorphes Pulver erhalten.

Durch Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure und Verdunstung des Filtrates gewinnt man die reine Säure, welche aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung in durchsichtigen farblosen Nadelchen krystallisirt und bei 190—192° schmilzt, fast gar nicht von Aether, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff gelöst wird.

Die Analyse ergab für die Säure die Formel $C_8H_{12}O_5$.

	Analyse: Ber. Procente:	C 51.06,	H 6.39,
Gef., noch gefärbte Säure	»	» 50.72,5	0.76, » 6.07, 6.20.
» reinste	»	» 50.96,	» 6.36.

Das Silbersalz hat die Formel $C_8H_{11}AgO_5$:

Analyse: Ber. Procente:	C 32.54,	H 3.73,	Ag 36.61.
Gef.	»	» 32.54, 32.44,	» 3.64, 3.77, » 36.42, 36.46.

Durch Kochen der wässrigen Säurelösung mit den Carbonaten der Metalle und Verdunsten des Filtrates wurden die Salze des Calciums, Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Kupfers, Kobalts und Nickels als gummiartige Massen dargestellt, aber nicht analysirt.

Durch Titriren mit Zehntel-Normal-Kalilösung konnte leicht der Nachweis geliefert werden, dass die Säure gleichzeitig noch Lacton ist. Beim Kochen ihrer zunächst nur neutralisirten Lösung mit einem Ueberschuss der Kalilösung und Zurücktitriren mit Zehntel-Normal-Salzsäure zeigte sich, dass eine, der zur ersten Neutralisirung verwendeten gleiche Basismenge zur Verseifung des Lactons verbraucht wurde:

Säure	verbraucht zum Neutralisiren	$\frac{n}{10}$ KOH		1 Mol. KOH auf 1 Mol. $C_8H_{12}O_5$ berechnet
		zum Verseifen	zum Verseifen	
0.1885 g	10.0 ccm	10.1 ccm		10.0 ccm
0.2245 »	11.9 »	11.9 »		11.9 »

2. Oxydiaterpensäure.

Die Abscheidung der zweibasischen Säure aus ihren Salzen gelang in keiner Weise. Wurde das Kaliumsalz mit Chlorwasserstoff übersättigt und verdunstet, so krystallisirte bei genügender Concentration die Oxyterpenylsäure in den charakteristischen, bei 190—192° schmelzenden Kryställchen heraus. Mit den Salzen der meisten Schwermetalle liess sich die Alkalisalzlösung in der Kälte ohne Bildung von Niederschlägen vermischen. Beim Kochen trat dann regelmässig Fällung der betreffenden Metallhydroxyde aus der neutral bleibenden Lösung ein, indem zweifellos wieder ein Alkalisalz der Oxyterpenylsäure entstand; z. B.



etc. Nur das Silbersalz der Oxydiaterpenylsäure liess sich aus der durch Kochen der Oxyterpenylsäure mit einem Alkaliüberschusse nach Neutralisation des letzteren mit Salpetersäure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag ausfällen. Es gab nach dem Auswaschen und Trocknen im Exsiccator zu der erwarteten Formel $C_8H_{12}Ag_2O_6$ gut stimmende Analysenresultate.

Analyse: Ber. Procente: C 22.86, H 2.85, Ag 51.43.

Gef. » » 22.70, » 2.95, » 51.20 bis 51.29.

Auch aus dem Silbersalz erhält man, sei es, dass man es durch Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wiederum die bei 190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure neben gewissen Mengen eines neutralen, in Aether leicht löslichen Körpers von 129° Schmelzpunkt, der weiter unten als Dilacton beschrieben ist.

3. Reduction der Oxyterpenylsäure zur Terpenylsäure.

Die Oxyterpenylsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 120—130° leicht reducirt. Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt an Aether eine krystallinische, leicht schmelzbare Säure ab, welche aus wässriger Lösung durch langsames Verdunsten in gut ausgebildeten, wasserhellen blättrigen Krystallen erhalten werden, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier bei 55—56° schmelzen, bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und bei längerem Verweilen im Exsiccator unter Verwitterung 1 Molekül Wasser verlieren, und dann erst bei 90° wieder flüssig werden. Diese Eigenschaften und die Elementaranalyse beweisen, dass die gewöhnliche Terpenylsäure vorliegt.

Analysen: Ber. für $C_8H_{12}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 9.47.

Gef. » » 9.63 u. 9.68.

Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.52 u. 55.48, » 6.85 u. 6.88.

Ueberdies zeigt sie den Lactoncharakter, indem sie beim Titiren 1 Mol. Kaliumhydroxyd zur Neutralisation und beim Kochen mit einem Ueberschusse noch einmal die gleiche Menge zur Bildung von neutralem diaterebinsaurem Salze erfordert:

Entwässerte Säure	$\frac{n}{10}$ KOH		Ber. 1 Mol. $\frac{n}{10}$ KOH
	zum Neutralisiren	zum Verseifen	
0.215 g	12.6 ccm	12.4 ccm	12.5 ccm
0.249 »	14.5 »	14.4 »	14.5 »

4. Versuche zur Darstellung der Ester der Oxyterpenylsäure.

10 g der reinen Oxyterpenylsäure wurden in 200 g absolutem Alkohol gelöst, Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, nach 12stündigem Stehen der grösste Theil der Flüssigkeit verdampft, der Rest mit Wasser stark verdünnt und ausgeäthert. Es hinterblieb ein Oel, welches unter einem Druck von 32 mm bei 128° theilweise überging. Der krystallinisch erstarrende Rückstand, der an Aether noch etwas Oel abgab und nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist scharf bei 129° schmolz, ist in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, und reagirt an sich neutral, in Wasser gelöst aber bald stark sauer.

Die Elementaranalyse des festen Körpers gab Zahlen, welche denen des erwarteten Aethylesters $C_{10}H_{16}O_5$ nicht entsprechen, sondern zur Formel $C_8H_{10}O_4$ führen.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$. Procente: C 55.55, H 7.41.

» » $C_8H_{10}O_4$. » » 56.47, » 5.88.

Gef. » » 56.20, » 5.90.

Das Oel ist wahrscheinlich theilweise der gesuchte Ester, enthält aber gewisse Mengen der krystallinischen Substanz und giebt daher nicht stimmende Verbrennungszahlen.

Ganz ebenso verläuft die Reaction, wenn statt des Weingeistes Holzgeist angewendet wird, dagegen erhält man den Methylester der Oxyterpenylsäure, wenn man ihr Silbersalz mit einem Ueberschusse von Jodmethyl übergiesst, nach 24 Stunden im Vacuum eindampft und den Jodsilberrückstand mit Aether auszieht. Es resultirt beim Verdunsten des letzteren ein dickes helles Oel, das bei längerem Verweilen im luftleeren Raum jodfrei wird und dann die der erwarteten Formel $C_8H_{11}(CH_3)O_5$ entsprechenden Analysenwerthe liefert:

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_5$.

Procente: C 53.47, H 6.93.

Gef. » » 53.88, » 6.82.

Immerhin enthält auch dieser Ester schon kleine Mengen der bei 129° schmelzenden Krystalle, welche sich bei längerem Stehen ausscheiden.

Erhitzt man das Silbersalz mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf $100-105^\circ$, so ist die Menge der Krystalle weit beträchtlicher und beträgt etwa die Hälfte des Productes; die andere Hälfte ist der Ester. Beide werden durch Aether getrennt. Das im Vacuum von allen flüchtigen Beimengungen befreite Oel gab abermals die dem Methylester entsprechenden Analysenzahlen:

Analyse: Gef. Procente: C 53.78, H 6.80.

Versucht man den Methylester unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, so tritt Zersetzung ein, und der Rückstand enthält bald beträchtliche Mengen des festen Körpers $C_8H_{10}O_4$ von 129° Schmelzpunkt.

5. Versuche zur Darstellung des Methylesters der Oxydiaterpensäure.

Das Silbersalz der zweibasischen Oxydiaterpensäure liefert beim Zersetzen mit Jodmethyl in der Kälte ein in Aether lösliches Oel neben kleinen Quantitäten der Krystalle $C_8H_{10}O_4$. Das erstere war jedoch nicht der Ester der Oxydiaterpensäure, sondern jener der einbasischen Oxyterpenylsäure.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$. Procente: C 51.28, H 7.69.

» » $C_9H_{14}O_5$. » » 53.47, » 6.93.

Gef. » » 53.77, » 6.94.

Wird das Silbersalz dagegen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf $100-105^\circ$ erhöht, so wird fast gar kein Ester, dafür aber eine grosse Menge der in Aether unlöslichen Krystalle von 129° Schmelzpunkt erhalten. Ihre Analyse führte abermals zur Formel $C_8H_{10}O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 56.48, » 5.88.

6. Die krystallinische Verbindung $C_8H_{10}O_4$, das Dilacton der Oxydiaterpensäure.

Die bei allen Versuchen zur Darstellung der Ester gebildete, feinkrystallinische, bei 129° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}O_4$ entsteht auch aus der Oxyterpenylsäure direct, wenn man sie im luftverdünnten Raume zu destilliren versucht.

Beim Erhitzen von 10 g der Säure unter einem Druck von 10 mm geht anfangs Wasser über. Bei 310° destillirte eine in der Vorlage

alsbald erstarrende Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Weingeist sich leicht reinigen liess und dann scharf bei 129° schmolz. Die Ausbeute belief sich auf fast 6 g oder 60 pCt.

Noch reichlicher ist sie, wenn die Oxyterpenylsäure etwa 2 Stunden im Oelbade auf 195—200° erhitzt wird und belüftet sich dann auf 80 pCt. vom Säuregewichte oder ca. 88 pCt. der theoretischen Menge an reiner Verbindung.

Zur Bestimmung des Moleculargewichts wurde einmal die Gefriermethode in eisessigsaurer und andererseits die Siedepunktmethode in alkoholischer und Chloroform-Lösung angewendet.

Es wurde gefunden:

a)	nach der Gefriermethode in Eisessig . . .	221
b)	» » Siedemethode » Aether . . .	185
c)	» » » » Chloroform . . .	202

Es geht daraus hervor, dass das Molekül der Formel $C_8H_{10}O_4$ (170) entsprechen muss und nicht die doppelte Grösse haben kann.

Wie schon erwähnt wurde, nimmt die wässrige Lösung des Dilactons alsbald saure Reaction an. Sie lässt sich daher, wenn auch etwas langsam, titriren und man kann auf diese Weise die Doppellactonnatur der Verbindung schlagend darthun, indem auch an ihr sich zeigt, dass die gleiche Menge Alkali, welche zur Neutralisation in der Kälte erforderlich ist, beim Erhitzen die Verseifung der zweiten Lactongruppe bewerkstelligt.

Dilacton	$\frac{n}{10}$ KOH in der Kälte	beim Erhitzen	1 Mol. KOH auf $C_8H_{10}O_4$
0.2575 g	15.2 ccm	— ccm	15.15 ccm
0.1960 »	11.5 »	11.4 »	11.5 »
0.2105 »	12.4 »	12.3 »	12.4 »

Merkwürdige Resultate lieferte die nähere Untersuchung der durch Aufspaltung der Lactonringe entstehenden Verbindungen.

Als ein Molekül des Dilactons mit einem Molekül Kali zusammengebracht und nach Eintritt der Neutralität die Lösung mit einem Molekül Chlorwasserstoff versetzt und der alkoholische Auszug des Verdampfungsrückstandes verdunstet wurde, blieb nicht die erwartete Oxyterpenylsäure, sondern das bei 129° schmelzende Dilacton zurück. Dasselbe wurde durch Lösen in absolutem Aether von einer kleinen Menge Chlorkalium getrennt und analysirt.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » » 56.00, » 5.87.

Oxyterpenylsäure hatte sich gar nicht gebildet und konnte auch als Zwischenproduct nicht entstanden sein, da dieselbe bei der Zersetzung ihrer Salze und Eindampfen der wässrigen Lösung nicht in das Dilacton übergeht.

Wurde dagegen das Dilacton mit etwas mehr als 2 Molekülen Aetzkali in verdünnter Lösung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und darauf mit der dem Kali äquivalenten Menge Salzsäure verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so liess sich die in diesen übergegangene organische Substanz durch Extraction mit Chloroform in das in diesem lösliche Dilacton von 129° Schmelzpunkt und die unlösliche, aus Wasser krystallisirbare und dann bei 190—192° schmelzende Oxyterpenylsäure zerlegen. Aus 0.517 g Dilacton wurden so 0.310 g Oxyterpenylsäure und 0.212 g Dilacton wieder gewonnen.

Dass durch Erwärmen des Dilactons mit 2 Molekülen Kali in wässriger Lösung in der That das Salz der Oxydiaterpensäure entsteht, zeigte die Analyse des durch Silbernitratzusatz gefällten Silber-salzes $C_8H_{12}Ag_2O_6$.

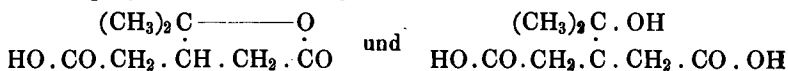
Analyse: Ber. Procente: C 22.86, H 2.85, Ag 51.43.

Gef. » » 22.45, » 2.96, » 51.31.

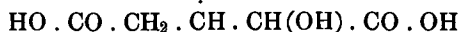
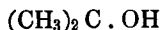
Als 0.8225 g desselben mit der genau entsprechenden Menge Normal-Salzsäure zersetzt und die filtrirte Lösung verdampft wurde, hinterliess sie 0.342 g eines Gemenges, dem durch Chloroform 0.208 g bei 129° schmelzenden Dilactons entzogen werden konnte, während 0.127 g Oxyterpenylsäure zurückblieben, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 190—192° schmolz.

7. Theoretisches.

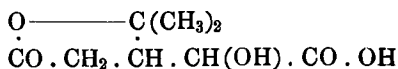
Durch seine theilweise gleichzeitig mit dieser Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführte Untersuchung hat S. B. Schryver¹⁾ für die Terpenylsäure und Diaterpensäure die Constitutionsformeln



festgestellt. Von letzterer muss sich die Oxydiaterpensäure in der Weise ableiten, dass ein zweites, zu einer der Carboxylgruppen in γ -Stellung befindliches Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. Diese Substitution kann nur eine der beiden an sich gleichwerthigen Methengruppen treffen, sodass man für die Constitution der Oxydiaterpensäure den Ausdruck

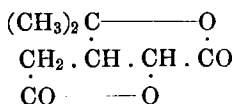


erhält. Diese Formel erklärt vollständig auch das auffällige Verhalten der Säure, die sich theilweise zu der sehr beständigen Oxyterpenylsäure



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 1327.

anhydrisirt, theilweise dagegen sich in das Dilacton verwandelt,



in welches die Oxyterpenylsäure nur bei Temperaturen übergeht (190—200°), bei welchen erfahrungsgemäss Umlagerungen innerhalb des Moleküls stattfinden können.

227. W. Massot: Ueber die Condensation von Aceton mit Malonsäure zu β -Dimethylacrylsäure.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 26. April.)

Claisen's Methode der Darstellung ungesättigter Säuren durch Condensation von Aldehyden mit Malonsäure beim Erhitzen eines Gemenges beider mit Eisessigsäure oder Essigsäureanhydrid scheint nach einer kurzen Notiz von Komnenos¹⁾ zu versagen, wenn man statt der Aldehyde Ketone verwendet; wenigstens soll in dem längere Zeit auf 100° erwärmten Gemische von Aceton, Malonsäure und Eisessigsäure keine Spur der zu erwartenden Isopropylidenessigsäure nachgewiesen werden können.

Diese Erfahrung ist wohl die Ursache davon gewesen, dass in der Folge ähnliche Versuche kaum mehr angestellt zu sein scheinen. Bei neueren Angriffen ist es nun gelungen, wenigstens das Aceton zur Einwirkung auf Malonsäure zu bringen, freilich muss als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid benutzt werden.

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. Malonsäure mit überschüssigem Aceton (am besten 4 Mol.) und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid — alle Ingredienzien in vollkommen reinem Zustande — am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so tritt bald lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure ein. Am dritten Tage hört dieselbe auf. Destillirt man jetzt den Acetonüberschuss und die Essigsäure ab, so erhält man einen dickflüssigen dunklen Rückstand, dessen weitere Destillation am besten im Wasserdampfströme vorgenommen wird. Man unterbricht sie, sobald das Uebergehende nicht mehr milchig getrübt erscheint. Nach kurzer Zeit beginnt im Destillate die Abscheidung nadelförmiger Krystalle, deren Menge bald so gross wird, dass das Ganze zum Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird auf

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 168.