

59. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Fünfzehnte vorläufige Mittheilung aus dem
chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. Februar.)

Ueber α -Pinonsäure.

In der dreizehnten Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass bei der Oxydation des Pinens mittels Permanganat bei niedriger Temperatur die krystallisirende α -Pinonsäure entsteht. Seitdem habe ich beobachtet, dass die Bildung dieser Säure viel glatter erfolgt, wenn man eine Permanganatlösung von 30° mit dem Pinen bis zur Entfärbung der ersten durchschüttelt. Die fractionirte Destillation ist bei diesem Verfahren unnöthig. Noch glatter gewinnt man diese Säure bei Anwendung einer angesäuerten Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so dass man im Stande ist, einige Tropfen Rohpinen in 5 Minuten in farblose krystallisierte α -Pinonsäure überzuführen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die α -Pinonsäure ein directes Oxydationsproduct des Pinens ist. Damit stimmt das Verhalten der α -Pinonsäure gegen Schwefelsäure vollständig überein, indem dieselbe durch dieses Reagens unter Wasseraufnahme genau in derselben Weise verändert wird, wie das Pinen bei der Bildung des Terpineols.

Umlagerung der α -Pinonsäure in das isomere Lacton
von Wallach.

Erhitzt man α -Pinonsäure mit 10 Theilen 50 prozentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung mit grüngelber Fluorescenz an. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird darauf mit Thierkohle entfärbt und mit Ammonsulfat gesättigt, wobei sich ein dicker Krystallbrei bildet. Durch Ausschütteln mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 63—65° und von der gleichen Zusammensetzung wie die der α -Pinonsäure.

Die Analyse führt nämlich zu der Formel C₁₀H₁₆O₃:

Ber. Procente: C 65.22, H 8.70.

Gef. » » 65.12, » 8.79.

Die Ausbeute ist quantitativ, und die Substanz erwies sich als identisch mit dem von Wallach durch Oxydation des Terpineols erhaltenen Lacton, für welches Tiemann und Semmler²⁾ die Formel des Methylketons einer homologen Terpenylsäure aufgestellt haben.

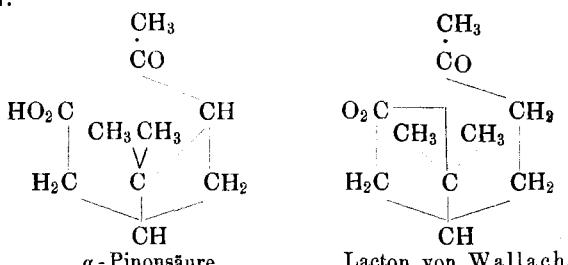
¹⁾ Diese Berichte 29, 22.

²⁾ Diese Berichte 28, 1778.

Was die Formulirung der α -Pinonsäure betrifft, so erinnere ich daran, dass meine erwähnten Untersuchungen zu der Annahme eines Trimethylenringes oder eines Tetramethylenringes im Pinen geführt haben. Ich habe wegen der Beständigkeit der Pinsäure die Annahme eines Tetramethylenringes für wahrscheinlicher erklärt, indessen lege ich darauf keinen besonderen Werth, weil die Untersuchungen von E. Buchner¹⁾ gezeigt haben, dass gewisse Derivate des Trimethylen, wie z. B. die 1.2 Dicarbonsäure der Sprengung des Trimethylenringes einen enormen Widerstand entgegensezten.

Die α -Pinonsäure verhält sich gegen 50 prozentige Schwefelsäure ganz ähnlich, wie die 1.1 Dicarbonsäure des Trimethylen, welche nach Fittig und Roeder²⁾ durch 2 Minuten langes Sieden mit 50 prozentiger Schwefelsäure unter Aufspalten des Ringes in Carbobutyrolactonsäure übergeht, und es liegt daher kein Grund gegen die Annahme eines Trimethylenringes in der α -Pinonsäure vor, wenn auch ihr Oxydationsproduct — die Pinsäure — durch zweistündiges Kochen mit 50 prozentiger Schwefelsäure nicht verändert wird, da die Pinsäure sich ja ähnlich verhalten könnte, wie die 1.2 Dicarbonsäure von Buchner. Die Beantwortung dieser Frage bleibt daher Gegenstand weiterer Forschung, und ich werde im Folgenden nur der Einfachheit wegen die früher benutzte Tetramethylenformel wieder anwenden.

Die unter Sprengung des Ringes erfolgende Umlagerung der α -Pinonsäure in das Lacton lässt sich demnach folgendermaassen formuliren:



Wegen dieses Verhaltens der α -Pinonsäure ist klar, dass man bei der Oxydation derselben in saurer Lösung Oxydationsproducte des isomeren Lactons erhalten kann, z. B. bei der Behandlung mit Chromsäure, welche nach meinen Beobachtungen ebenso hydrolytisch wirkt wie die Schwefelsäure.

Oxydation der α -Pinonsäure mit Salpetersäure.

Obgleich die α -Pinonsäure eine auffallende Beständigkeit gegen Permanganat selbst in saurer Lösung zeigt, wird sie von verdünnter Salpetersäure bei Siedetemperatur ausserordentlich leicht oxydiert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 200.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 21.

Trägt man fein vertheilte α -Pinonsäure in Quantitäten von ca. $\frac{1}{3}$ g in ein bis nahe zum Sieden erhitztes Gemisch von 10 Th. conc. Salpetersäure und 10 Th. Wasser ein, so findet ein starkes Aufschäumen statt.

Man wartet mit dem weiteren Eintragen solange, bis dieses nachgelassen hat und erhält schliesslich die Flüssigkeit bei derselben Temperatur bis die Gasentwicklung fast ganz aufhört. Dampft man nun die Salpetersäure — schliesslich unter mehrmaligem Zusatz von wenig Wasser — in einer Krystallisationsschale auf dem Wasserbade ab, so erhält man einen farblosen Syrup, welcher auf Zusatz von wenig 50 procentiger Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Der Krystallkuchen wird nun auf einen Thonteller gebracht, mit derselben Schwefelsäure angerührt und wieder auf Thon gestrichen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser erhält man eine Krystallmasse, welche an Aether Pinsäure abgiebt, während etwas Terebinsäure zurückbleibt. Reinigung durch das Kupfersalz. Schmp. ca. 102° .

Analyse für die Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.

Gef. » » 58.06, » 7.73.

Daneben findet sich noch Oxalsäure. Die Bildung der Pinsäure bei der Oxydation der α -Pinonsäure mit Salpetersäure ist insofern von Wichtigkeit, als sie zeigt, dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf die α -Pinonsäure keine Umlagerung eintritt. Die Pinsäure enthält daher denselben Ring wie die α -Pinonsäure.

Oxypinsäure.

Die ausserordentliche Beständigkeit der Pinsäure — sie kann ohne eine Veränderung zu erleiden kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht werden — lässt einen directen Abbau durch Oxydation als ein missliches Unternehmen erscheinen, wenn es sich darum handelt, die Constitution der Säure zu ermitteln. Ich habe daher versucht, zunächst ein Hydroxyl in dieselbe einzuführen, um sie dadurch reactionsfähiger zu machen.

Die Pinsäure wurde zunächst nach der Methode, welche ich zur Darstellung der Monobromhexahydroterephthalsäure angewendet habe, in eine Monobrompinsäure verwandelt. Die Säure wurde mit zwei Molekülen Fünffachchlorphosphor in einem Einschmelzrohr bis zur Beendigung der Reaction behandelt, dann die nötige Menge Brom in einem Glaskügelchen zugegeben, das Rohr zugeschmolzen und das Kügelchen zertrümmert. Nach 4 stündigem Erhitzen auf 100° war die Farbe des Broms verschwunden, die Masse wurde nun mit Eiswasser behandelt und das ölige Chlorid mit Ameisensäure in die Säure verwandelt. Die gebromte Säure wurde nun entweder in Eis-

essiglösung mit essigsaurem Silber behandelt und das gebildete Acetat mit Kali verseift, oder direct mit Barytwasser gekocht. In beiden Fällen resultirte dieselbe Säure, welche in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 193—194° aus Wasser krystallisiert. Die Analyse führte zu der Formel einer Oxypinsäure $C_9H_{14}O_5$:

Analyse: Ber. Procente: C 53.47, H 6.93.
Gef. » » 53.18, » 6.98.

In Wasser ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die Lösung fällt essigsaurer Kupfer in der Kälte nicht, in der Wärme tritt eine Trübung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet.

Die Pinsäure verhält sich bei der Bildung der Oxypinsäure also ähnlich wie die Camphersäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie als Oxsäure ebensowenig ein Lacton bildet, wie sie selbst auch kein Anhydrid zu geben im Stande ist. Ein weiteres Studium derselben wird hoffentlich Licht auf die Constitution der Pinsäure werfen.

Hrn. Dr. Villiger sage ich für seine treffliche Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

60. Hugo Eckenroth und Karl Klein: Ueber die Einwirkung einiger sauerstoffhaltiger Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium (Saccharin).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Ludwigshafen a/Rh.]
[Eingeg. am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Wie das Phtalimid den Imidwasserstoff leicht gegen Natrium oder Kalium austauscht, so lässt sich auch im Benzoësäuresulfinid durch einfaches Sättigen mit Kali- oder Natronlauge und Eindampfen der erhaltenen Lösung ein vollkommen wasserfreies Kalium- oder Natriumsalz darstellen. C. Fahlberg und R. List¹⁾ haben nun gezeigt, dass durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Jodäthyl der Aether des Benzoësäuresulfinids entsteht, und war es uns interessant zu erfahren, ob auch andere Halogenverbindungen mit derselben Leichtigkeit mit Benzoësäuresulfinidnatrium in Reaction treten. Wir liessen einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen auf Benzoësäuresulfinidnatrium einwirken und zwar zuerst das Monochloraceton.

¹⁾ C. Fahlberg und R. List, diese Berichte 20, 1596.