

155. Georg Wagner und Georg Ertchikowsky:
Zur Oxydation des Pinens.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Warschau.]
(Eingegangen am 28. März.)

Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Pinens, über welche vor nicht ganz anderthalb Jahren in diesen Berichten mitgetheilt worden ist¹⁾, erlitt durch die schwere, mehr als ein Jahr andauernde Krankheit des Hrn. Mariuza eine unliebsame Unterbrechung. Da dieser talentvolle, eifrige, vielversprechende Forscher den lebhaften Wunsch, sich an der Untersuchung auch fernerhin zu betheiligen, hegte, wurde sein Wille geehrt, und erst vor Kurzem haben wir, einerseits weil es sich herausgestellt hat, dass auf eine baldige Genesung Mariuza's wenig Aussicht vorhanden ist, andererseits aber weil die Oxydation des Pinens mit Kaliumpermanganat, trotz der vorläufigen Mittheilung, von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden ist, mit Einwilligung Mariuza's uns entschlossen, die Arbeit ohne ihn fortzusetzen.

Wie bereits mitgetheilt, entstehen bei der Oxydation des französischen Terpentinöls mit einprocentiger Permanganatlösung, wenn man von dem Oxydationsmittel soviel nimmt, dass auf ein Molekül des Terpens ein Atom Sauerstoff zur Einwirkung kommen kann, und dafür sorgt, dass in dem Oxydationsgemische stets Eisstücke in genügender Quantität vorhanden sind, hauptsächlich neutrale Producte, während von Säuren relativ weniger gebildet wird. Verestert man das unter den besagten Bedingungen entstehende Säuregemenge in methylalkoholischer Lösung vermittelst Chlorwasserstoff und unterwirft das entstandene Estergemenge in luftverdünntem Raume der fractionirten Destillation, so geht unter 20 mm Druck etwa nur der vierte Theil bis 200° über. Aus letzterem lässt sich eine bei 130 bis 135° bei 14 mm siedende Hauptfraction abscheiden. Bei der Analyse dieser Fraction wurden Werthe erhalten, welche gut mit der Zusammensetzung des Methylesters einer neun Kohlenstoffatome enthaltenden einbasischen Ketonsäure übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{13}O_3(CH_3)$.

Procente: C 65.22, H 8.69.

Gef. » » 65.04, 65.45, » 8.62, 8.69.

Der Ester ist gesättigt, da er weder Brom, noch Kaliumpermanganat in kurzer Zeit entfärbt, reagirt aber mit Phenylhydrazin und giebt damit ein flüssiges Product. Bei der Verseifung dieses Esters haben wir zwei krystallinische Säuren gewonnen. Die eine schmolz bei 103—104°, war in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem

¹⁾ Diese Berichte 27, 2270.

löslich und krystallisirte beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen, wie Glaswolle biegsamen, langen Härchen. Von dieser Säure waren bloß wenige Decigramme gewonnen und konnte sie nicht analysirt werden. Wir haben uns vorläufig nur überzeugt, dass sie mit Hydroxylamin nicht reagirt und deshalb wohl keine Carbonylgruppe enthält.

Die andere Säure nennen wir Pinononsäure. Sie ist das überwiegendste Hauptproduct. Pinononsäure krystallisirt aus Chloroform, in welchem sie nicht gerade leicht löslich ist, in schönen durchsichtigen Rhomboëdern und Prismen. In kaltem Wasser ist sie schwer, leichter in heissem löslich. Die wässrige Lösung hat die Fähigkeit, sich zu übersättigen, und gesteht zuweilen zu einem Haufwerk federartiger Krystalle; wirft man jedoch in die Lösung bei Zeiten einen fertiggebildeten Krystall, so erfolgt die Krystallisation allmählich und es setzen sich grosse schiefe Prismen ab. In Ligroïn ist Pinononsäure fast unlöslich. Versetzt man die Auflösung in Chloroform mit Ligroïn, so werden federartige Krystalle gefällt. Nachträglich haben wir uns überzeugt, dass die Säure in Aethylnitrit gleichfalls schwer löslich ist. Sie schmilzt bei 128—129° und ist eine einbasische Ketonsäure $C_9H_{14}O_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 63.53, H 8.23.

Gef. „ „ 63.32, „ 8.29.

Durch Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda geht sie in eine Oxyssäure über. Letztere krystallisirt aus Aether in grossen durchsichtigen schiefen Prismen und aus Wasser in Tafeln. Sie schmilzt bei 178—180°. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden Daten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3$.

Procente: C 58.35, H 8.12.

Gef. „ „ 57.94, „ 8.00.

Von alkalischer Bromlösung wird Pinononsäure ebenso leicht wie die α -Pinonsäure v. Baeyer's angegriffen und liefert, neben Bromoform und Tetrabromkohlenstoff, in fast quantitativer Menge (aus 0.5 g Pinononsäure wurde ca. 0.5 g erhalten) eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether schmolz diese letztere bei 166—167°, nach weiterer Reinigung aber bei 173—174°. In Wasser ist die Säure leicht löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen Prismen. Das uns zur Verfügung stehende Präparat hielt sehr hartnäckig Spuren von Brom zurück und ist es uns, bei der geringen Quantität, nicht gelungen, die Säure absolut bromfrei zu gewinnen, aus welchem Grunde die Kohlenstoffbestimmung eine zu geringe Zahl ergeben hat.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_4$.

Procente: C 55.81, H 6.99.

Gef. „ „ 54.23, „ 7.03.

Die Pinononsäure wurde nicht nur aus dem Ester, sondern auch durch directe Krystallisation desjenigen Theils des bei der Pinenoxydation gewonnenen Säuregemenges, welcher bei 17 mm Druck zwischen 187—193° überging, gewonnen. Anscheinend dieselbe Säure entsteht auch, wenn man das bei 122—124° (14 mm) siedende neutrale Oxydationsproduct des Pinens von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ ¹⁾ mehrere Wochen hindurch mit Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Zersetzt man das entstandene Silbersalz mit Schwefelsäure, extrahirt die freigemachte Säure mit Aether, löst dieselbe, nach dem Verjagen des Aethers, in Wasser auf und destillirt mit Wasserdampf, so gehen Oeltropfen über und es bleibt eine Lösung zurück, welche einen bei längerem Verweilen im Exsiccator zum Theil erstarrenden Syrup liefert. Wird die erstarrte Masse auf poröser Thonplatte von dem Syrup befreit und aus Wasser umkrystallisirt, so fallen Krystalle, welche ganz das Aussehen von Pinononsäure und dieselbe Zusammensetzung wie jene haben, jedoch schon bei ca. 105° schmelzen. Diese Säure wurde gewonnen, als uns die Pinononsäure noch unbekannt war, und da sie anscheinend ganz rein war, so wurde nicht versucht, ihren Schmelzpunkt zu heben.

Analyse: Ber. Procente: C 63.53, H 8.23.

Gef. » » 62.30, » 8.39.

Ausser der Pinononsäure haben wir auch die α -Pinonsäure v. Baeyer's aufgefunden. Dieselbe schied sich aus den oben erwähnten Fractionen nach der Pinononsäure und aus den höher siedenden direct aus. Die so gewonnenen Krystalle hatten alle von Hrn. v. Baeyer angegebenen Eigenschaften: sie schmolzen bei 103.5—104.5°, gaben das bei 150° schmelzende, schön krystallisirende Oxim und mit alkalischer Bromlösung behandelt Bromoform und Pinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 65.21, H 8.70.

Gef. » » 65.19, » 8.75.

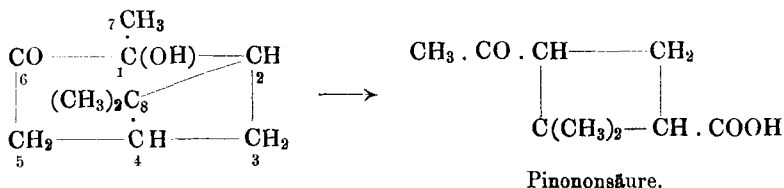
Eine Säure, welche ein in Kaliumcarbonatlösung unlösliches Kaliumsalz und ein in Sodalösung unlösliches Natriumsalz bildet, ist bereits von Mariuza in folgender Weise erhalten worden. Die neutralen, bei der Oxydation des französischen Terpentinsöls vom Sdp. 155—155.5° und $(\alpha)_D = -43.2$ erhaltenen Producte wurden behufs Reinigung in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Potasche versetzt und ausgeäthert. Nach dem Ausäthern blieb eine krystallinische, in Aether unlösliche, auf der Potaschelösung schwimmende Masse zurück. Das Salz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und auf diese Weise eine Säure gewonnen, welche selbst nach mehrmonatlichem Verweilen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren zeigt

¹⁾ Diese Berichte 27, 2271.

hat. Bei der Destillation in luftverdünntem Raum spaltete sie Kohlensäure ab und gab ein flüssiges Keton, welches ein gleichfalls flüssiges Oxim gegeben hat.

Aus dem Gesagten ist wohl zu folgern, dass unter den neutralen Oxydationsproducten des französischen Terpentinöls sich ein Aldehyd, welcher an der Luft zu der correspondirenden Säure oxydirt wird, vorfindet. Die chemischen Eigenschaften der Säure erinnern sehr an die von dem Einen von uns und Majewsky bei der Oxydation des Camphens gewonnene Camphenylsäure ¹⁾ vom Schmp. 171.5—172.5°.

Die Entstehung der Pinononsäure neben der α -Pinonsäure stimmt mit der ersten von dem Einen von uns aufgestellten Pinenformel, welche vor Kurzem in erfreulichster Weise von Hrn. A. v. Baeyer bestätigt worden ist ²⁾, überein. Aus derselben ergibt sich nämlich für das aus Pinenglycol entstehende Ketol eine Formel, welche die Bildung der α -Pinonsäure und der Pinononsäure als einen vollkommen regelrecht verlaufenden Process darstellt. Einerseits wird in dem Ketol die Bindung 6 aufgelöst und dadurch α -Pinonsäure gebildet, andererseits wird aber zuerst die Methylengruppe 5 einer Oxydation unterliegen und erst dann die hydrolytische Spaltung und weitere Oxydation, wobei Pinononsäure und Kohlensäure entstehen, erfolgen.



Die beiden Säuren entstehen also voraussichtlich neben einander ebenso, wie bei der Oxydation des Pinolglycols ³⁾ Terpenyl- und Terebinsäure gebildet werden, es ist aber auch die Möglichkeit, dass Pinononsäure, welche, beiläufig gesagt, bei derselben Temperatur wie die als Isoketocamphersäure bezeichnete ⁴⁾ Säure schmilzt, durch weitere Oxydation der α -Pinonsäure entsteht, in Betracht zu ziehen.

Nachdem Hr. v. Baeyer gezeigt hat, dass bei der Oxydation des Pinens Ketonsäuren mit zehn Atomen Kohlenstoff, denen die Fähigkeit, sich durch alkalische Bromlösung in Bromoform und zwei-basische Säuren zu spalten, abgehen soll, nicht gebildet werden, ist der wichtigste Widerspruch gegen die besprochene Pinenformel beseitigt worden. Einen anderen scheinbaren Widerspruch hat derselbe Forscher bereits früher aufgeklärt, indem er gezeigt hat, dass Nitroso-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 73.

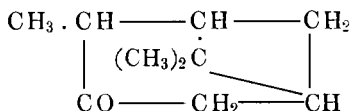
²⁾ Diese Berichte 29, 3.

³⁾ Diese Berichte 27, 1644.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1347 und 29, 537.

pinen, entgegen der Meinung Wallach's¹⁾, die Isonitrosogruppe enthält²⁾. Voraussichtlich werden sich auch die anderen gegen dieselbe erhobenen Einwände³⁾ künftig beseitigen lassen.

In seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung⁴⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass dem Thujon aller Wahrscheinlichkeit nach die Structurformel:



zukommt. Wenn diese Formel die Structur des Thujons richtig wiedergibt, so müssen zwischen der α -Pinonsäure und der Thuja-ketonsäure einerseits und zwischen der Pinsäure und der Tanacetogendicarbonsäure andererseits ähnliche Beziehungen wie zwischen den Campher- und Isocamphersäuren bestehen. Soviel bisher bekannt, scheint dies auch der Fall zu sein: Die Pinsäure schmilzt niedriger und giebt mit Acetylchlorid kein Anhydrid, entspricht also der Isocamphersäure, während die höher schmelzende Tanacetogendicarbonsäure mit der Camphersäure correspondirt und wie jene ein Anhydrid liefert. Sollte es sich aber herausstellen, dass die erwähnten Säuren structurverschieden sind, so würde in dem Thujon, statt eines Tetramethylenringes, ein Trimethylenring anzunehmen sein.

Ueber die neutralen Oxydationsproducte des Pinens werden wir künftig weiter berichten und behalten uns ihr Studium ausdrücklich vor.

Warschau, $\frac{14.}{26.}$ März 1896.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1547.

²⁾ Diese Berichte 28, 646. Vergl. hierüber diese Berichte 27, 2276.

³⁾ Diese Berichte 29, 537.

⁴⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 89. In dieser Abhandlung ist auch eine Kritik der von F. Tiemann und F. Semmler befürworteten Pinenformel enthalten.