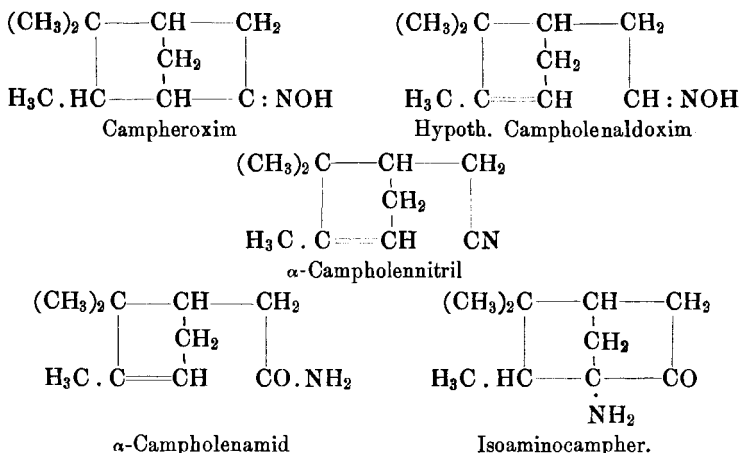


in Betracht zu ziehen. Wir haben die beiden Verbindungen auch dementsprechend bezeichnet. Formeln und Namen bedürfen indessen der weiteren Begründung und sind daher mit allem Vorbehalt gegeben.

Uns interessirt die Bildung zumal der ersten Base von der Formel  $C_{10}H_{19}NO$ , auch deshalb, weil sie unseres Erachtens analog der Umwandlung von Campheroxim in Isoaminocampher<sup>1)</sup> erfolgt, welche durch die nachstehenden Formelbilder gekennzeichnet wird:



Die unter Bildung einer Ketonbase erfolgende innere Ringschliessung eines ungesättigten Säureamids scheint mithin in der Terpen- und Camphergruppe des Oefteren einzutreten.

#### 165. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber Terpenylsäure.

[Aus dem Berliner l. chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Hrn. Tiemann.)

Bei dem Abbau der zur Terpengruppe gehörigen Verbindungen begegnet man des Oefteren den beiden Lactonsäuren: Terpenylsäure,  $C_8H_{12}O_4$ , und Terebinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ . Ihre Bildung ist in manchen Fällen für die Beurtheilung der Constitution der abgebauten Verbindung von wesentlicher Bedeutung.

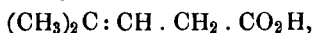
Wir halten es daher für zweckmässig, hierunter diejenigen Versuche kurz zu erläutern, welche nach unserem Dafürhalten zur völligen Aufklärung der chemischen Natur der Terebinsäure und Terpenylsäure geführt haben. Wir bemerken dabei aber ausdrücklich, dass wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1079 und 2168.

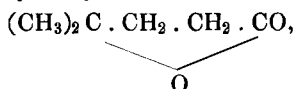
keineswegs beabsichtigen, eine vollständige Geschichte der Terebinsäure und Terpenylsäure zu geben.

Die Constitution der Terebinsäure ist von R. Fittig und seinen Schülern<sup>1)</sup> ermittelt worden.

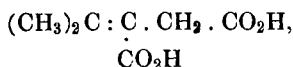
R. Fittig hat ermittelt, dass die Terebinsäure sich genau analog den einfach substituirten Paraconsäuren verhält und demnach eine  $\gamma$ -Lactonsäure ist. Sie liefert bei der trocknen Destillation unter theilweiser Kohlensäureabspaltung 1) Brenzterebinsäure,



2) das Lacton der  $\gamma$ -Oxyisocaprönsäure,

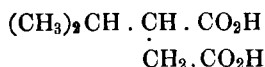


welches leicht auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brenzterebinsäure entsteht und von Fittig und Bredt<sup>2)</sup> aus Isocaprönsäure synthetisch dargestellt worden ist, und 3) Terakonsäure<sup>3)</sup>,

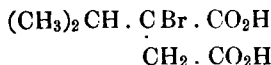


welche durch Ueberführung in ein Anhydrid als substituirte Bernsteinsäure charakterisirt worden ist, leicht durch Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat auf Terebinsäureester bereitet werden kann<sup>4)</sup> und durch Bromwasserstoffsäure in Terebinsäure zurückverwandelt wird.

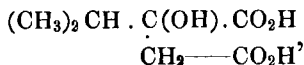
Die Terakonsäure lässt sich, wie B. Schleicher<sup>5)</sup> gezeigt hat, aus der Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure)



synthetisch erhalten, indem man diese nach dem Volhard'schen Verfahren<sup>6)</sup> bromirt und aus der dabei sich bildenden Bromisopropylbernsteinsäure,



welche bei dem Austausch des Broms gegen Hydroxyl Oxy-pimelinsäure,



<sup>1)</sup> Siehe die Arbeiten von R. Fittig und C. Geisler, Ann. d. Chem. 208, 37. R. Fittig und J. Bredt, ibid. 208, 55. W. Roser, ibid. 220, 254. R. Fittig und Br. Frost, ibid. 226, 363. <sup>2)</sup> loc. lit.

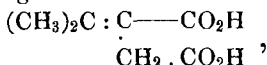
<sup>3)</sup> Siehe R. Fittig und C. Geisler, loc. cit.

<sup>4)</sup> W. Roser, Ann. d. Chem. 220, 254.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 267, 114.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 242, 141.

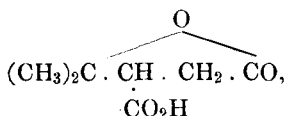
giebt und bei Abspaltung von Bromwasserstoff in Terakonsäure,



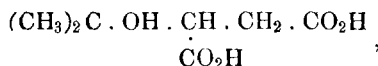
übergeht.

Die Terebinsäure wird endlich durch Erhitzen mit Baryumhydrat auf 150—170° glatt in Aceton und Bernsteinsäure zerlegt<sup>1)</sup>.

Eine Säure, welche die besprochenen Umsetzungen zeigt und deren Atomgruppierung, wie angeführt, auch durch die Synthese kontrollirt worden ist, kann nur nach der Formel:



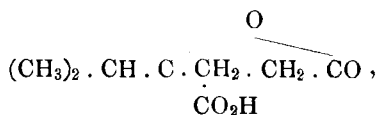
zusammengesetzt sein. Diese Formel enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; es ist daher vorauszusehen, dass von der Diaterebinsäure,



welche die der Terebinsäure entsprechende Oxyssäure ist, zwei verschiedene Configurationen aufgefunden werden. Im Uebrigen darf die Constitution der Terebinsäure im Sinne der derzeitigen chemischen Theorie als mit aller Sicherheit festgestellt angesprochen werden.

Die Terpenylsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , ist auch eine Lactonsäure. Sie liefert bei der trocknen Destillation weniger durchsichtige Zersetzungsproducte als die Terebinsäure. Es entsteht dabei allerdings eine der Brenzterebinsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  anscheinend homologe Säure, die Terakrylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ <sup>2)</sup>, und ausserdem ein indifferentes Oel, welches beim Kochen mit Baryumhydrat<sup>3)</sup> ein auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Terakrylsäure leicht erhältliches Heptalacton  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  liefert. Das Auftreten eines Homologen der aus Terebinsäure erhältlichen zweibasischen Terakonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ , welches nach der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  zusammengesetzt sein sollte, ist unseres Wissens bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure bislang nicht beobachtet worden.

R. Fittig<sup>4)</sup> hat daher die Vermuthung ausgesprochen, dass die Terpenylsäure kein einfaches Homologe der Terebinsäure, sondern eine nach der Formel:



<sup>1)</sup> R. Fittig und B. Frost, Ann. d. Chem. **226**, 374.

<sup>2)</sup> R. Fittig und O. Krafft, Ann. d. Chem. **208**, 82.

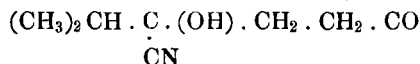
<sup>3)</sup> Amthor und Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **42**, 388.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **256**, 56.

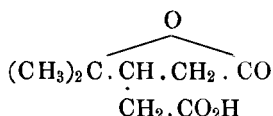
zusammengesetzte  $\gamma$ -Lactonsäure, also Isopropylglutolactonsäure sei, R. Fittig und A. Wolff<sup>1)</sup> haben diese Säure durch Anlagerung von Blausäure an die Dimethylävinlinsäure,



und Verseifen des dadurch entstehenden Cyanhydrins



hergestellt und constatirt, dass dieselbe von der Terpenylsäure völlig verschieden ist. R. Fittig pflichtet daher der von O. Wallach<sup>2)</sup> ausgesprochenen Ansicht bei, dass die Terpenylsäure auch nach der Formel:

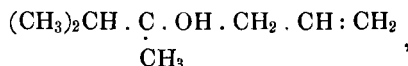


constituirt sein könne, also ein einfaches Homologe der Terebinsäure sei.

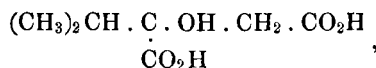
Die Terpenylsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ , liefert bei der trocknen Destillation Terakrylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , welche durch Bromwasserstoffsäure in das isomere Heptolacton umgewandelt wird.

Dasselbe Heptolacton hat S. B. Schryver<sup>3)</sup> auf folgendem Wege erhalten:

Isopropylmethylketon  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  lässt sich durch Behandlung mit Zink und Allyljodid in einen tertiären Alkohol von der Formel:



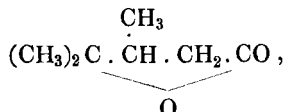
umwandeln, welcher bei der Oxydation mit Chamäleonlösung eine Oxysäure von der Formel:



liefert.

Diese Oxysäure geht unter der Einwirkung von Schwefelsäure in ein Lacton über; es muss dabei also ein Verrücken des Hydroxyls von der  $\beta$ -Stellung in die  $\gamma$ -Stellung zum Carboxyl stattfinden.

Das erhaltene Lacton, welches identisch mit dem aus Terakrylsäure entstehenden Lacton ist, kann mithin nur nach der Formel

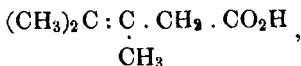


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 185.

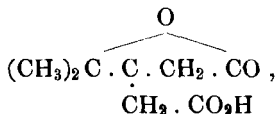
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 321.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1893, Transactions 63, 1332.

zusammengesetzt sein, und für die bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure unter Kohlensäureabspaltung gebildete Terakrylsäure ist dementsprechend in erster Linie die Formel:

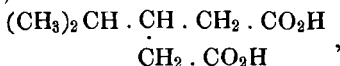


in Betracht zu ziehen. Schon dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dass die Terpenylsäure, welcher die Terakrylsäure entstammt, nach der Formel:



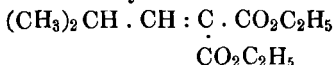
zusammengesetzt ist.

S. B. Schryver<sup>1)</sup> hat sodann die Terpenylsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in die bei 99—100° schmelzende Isopropylglutarsäure,

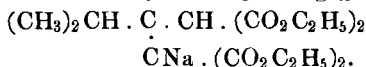


übergeführt und weiter gezeigt, dass dieselbe Isopropylglutarsäure sich auf dem folgenden Wege synthetisch erhalten lässt:

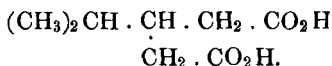
Durch Erhitzen von Isobutylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Malonsäureester entsteht Isobutylidenmalonsäureester



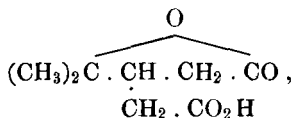
Dieser condensirt sich mit Natriummalonsäureester in der von Auwers, Köbner und v. Meyenburg<sup>2)</sup> angegebenen Weise zu:



Der aus der Natriumverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Tetracarbonsäureester wird bei weiterem Erhitzen mit diesem Agens verseift und liefert unter Kohlensäureabspaltung die Isopropylglutarsäure:



Die Terpenylsäure, eine Lactonsäure, welche sich, wie hierdurch bewiesen ist, von einer Isopropylglutarsäure ableitet, kann mithin nur nach der Formel:



constituirt sein.

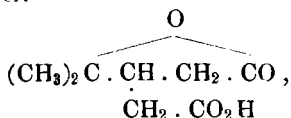
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1893, Transactions 63, 1343.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2887.

Nach unserem Dafürhalten sind die Schryver'schen Versuche, obschon dabei mehrere nicht ganz einfach verlaufende Reactionen hintereinander ausgeführt werden, beweiskräftig.

Da bei alledem noch immer Zweifel an der Constitution der Terpenylsäure geäußert worden sind, haben wir den folgenden Versuch ausgeführt:

Die Constitution der Terebinsäure steht fest. Die Terpenylsäure ist mithin durch Umwandlung in Terebinsäure in sicherster Weise als das nach der Formel:



zusammengesetzte Homologe der Terebinsäure zu charakterisiren.

#### Oxydation der Terpenylsäure zu Terebinsäure.

Reine, krystallwasserhaltige, bei 56° schmelzende Terpenylsäure, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 9.45 pCt. Wasser verlor (die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 10.46 pCt. Wasser), wurde nach dem Trocknen mit folgenden Resultaten analysirt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.52, » 7.20.

Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Man kann darüber Salpetersäure von 1.16—1.40 Vol. Gew. wiederholt abrauchen, ohne dass sie wesentlich verändert wird. Wenn man sie aber mit noch stärkerer Salpetersäure bis zur kräftigen Entwicklung rother Dämpfe erhitzt und den Ueberschuss der Salpetersäure nach Zusatz von Wasser abdampft, so werden geringe Mengen von Terpenylsäure in Terebinsäure umgewandelt. Besser wirkt Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation einer Auflösung von 6 Theilen Terpenylsäure in 200 Theilen Wasser mit 6 Theilen Chromsäure und 9 Theilen Schwefelsäure wurden daraus bereits erhebliche Mengen von Terebinsäure gebildet. Die besten Resultate haben wir bei Anwendung einer 5procentigen Kaliumpermanganatlösung erhalten, welche Methode mehr als 25 pCt. vom Gewicht der angewandten Terpenylsäure an reiner bei 174° schmelzender Terebinsäure lieferte.

Es ist nicht ganz leicht, das Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure von einander zu trennen<sup>1)</sup>. Wenn man die wässrige Lösung, welche die beiden Säuren enthält, zuerst mit Chloroform und sodann mit Aether auszieht, so nimmt das erste Extractionsmittel

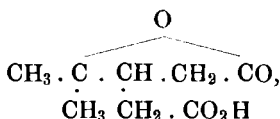
<sup>1)</sup> Siehe z. B. Fittig und Krafft, Ann. d. Chem. 208, 72 und Fittig und Levy, ibid. 256, 110.

vorwiegend Terpenylsäure, das letztere wesentlich Terebinsäure auf. Eine weitere Trennung der beiden Säuren lässt sich, ähnlich wie Fittig und seine Schüler sie bereits ausgeführt haben, auf folgendem Wege bewirken:

Das Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welches noch grössere Mengen von Terebinsäure enthält, wird einige Zeit auf 105—110° erhitzt, wobei Terpenylsäure schmilzt und der grössere Theil der vorhandenen Terebinsäure sich in fester Form zu Boden setzt. Die davon abgegossene Auflösung von Terebinsäure in flüssiger Terpenylsäure wird in wenig Chloroform aufgenommen, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht. Aus dieser krystallisirt aber nach kurzer Zeit die vorhandene Terebinsäure aus. Die Terebinsäure kann durch Waschen mit wenig Aether von Terpenylsäure und die Terpenylsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von Terebinsäure völlig getrennt werden.

Die zu den Oxydationsversuchen angewandte Terpenylsäure war vorher auf diesem Wege in sorgfältigster Weise gereinigt worden; es konnte darin weder auf dem angegebenen Wege noch durch die Analyse die geringste Menge von Terebinsäure nachgewiesen werden.

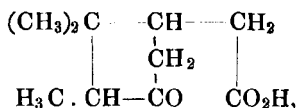
Der von uns ermittelte Uebergang von Terpenylsäure in Terebinsäure bestätigt die sich aus der oben erörterten Schryver'schen Untersuchung für die Terpenylsäure ergebende Constitution und charakterisirt dieselbe als die nach der Formel:



zusammengesetzte Methyl-1-pentanolid-2.5-äthylsäure-3.

Terebinsäure und Terpenylsäure sind bislang aus Terpentinöl dargestellt worden. Bei der Bereitung von Terebinsäure ist Salpetersäure<sup>1)</sup>, und bei der Gewinnung von Terpenylsäure<sup>2)</sup> sind Kaliumbichromat und Schwefelsäure als Oxydationsmittel empfohlen worden.

Nachdem nunmehr festgestellt ist<sup>3)</sup>, dass als erstes Oxydationsproduct des Pinens Pinonsäure,

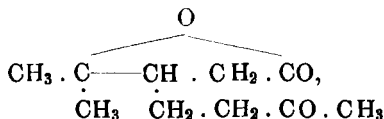


entsteht und dass diese unter der Einwirkung saurer Agentien, namentlich bei erhöhter Temperatur, in Methoäthylheptanonolid,

<sup>1)</sup> R. Fittig und B. Mielek, Ann. d. Chem. 180, 47.

<sup>2)</sup> R. Fittig und C. Hempel, Ann. d. Chem. 180, 77.

<sup>3)</sup> F. Tiemann u. F. W. Semmler, diese Berichte 28, 1345 u. 29, 529.



übergeht<sup>1)</sup>, ist es klar, dass diese Verbindung, welche bei der Oxydation des Terpentinsöls in saurer Lösung vorübergehend entstehen muss, in erster Linie die beiden Säuren, Terpenylsäure und Terebinsäure, geliefert hat. R. Fittig und C. Hempel<sup>2)</sup> geben an, dass die Oxydation des Terpentinsöls mit Salpetersäure wesentlich anders als mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verlaufe. Ob dies davon herrührt, dass bei der Oxydation mit Salpetersäure auch die sehr beständige, aber schwierig zu isolirende Pinsäure<sup>3)</sup> entsteht, müssen weitere Versuche lehren.

Das entweder nach der Wallach'schen Vorschrift<sup>4)</sup> durch Oxydation von Terpeneol oder durch Umlagerung von Pinonsäure<sup>5)</sup> leicht erhältliche, bei 64—65° schmelzende Methoäthylheptanonolid ist in der That das geeignetste Ausgangsmaterial für die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure. Je nach den innegehaltenen Versuchsbedingungen entsteht daraus die eine oder die andere Säure.

Will man Terpenylsäure bereiten, so verfährt man zweckmässig nach Wallach<sup>6)</sup>, welcher constatirt, dass sich unter den von ihm innegehaltenen Bedingungen nur Terpenylsäure und selbst nicht Spuren von Terebinsäure bilden. Will man aber aus Methoäthylheptanonolid Terebinsäure darstellen, so muss man etwas stärker oxydiren. Wir haben die folgenden Verhältnisse zweckmässig gefunden:

37 Theile Methoäthylheptanonolid werden unter Umrühren einer Auflösung von 126 Theilen Kaliumpermanganat in 1500 Theilen Wasser hinzugefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis lebhaftere Kohlensäureentwicklung beginnt. Diese dauert etwa eine halbe Stunde, auch wenn man die Wärmequelle entfernt. Die vom Manganschlamm abfiltrirte farblose Flüssigkeit wird eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert, zunächst mit Chloroform ausgeschüttelt und dann ausgeäthert. Chloroform nimmt, wie bereits erläutert, grossentheils Terpenylsäure und Aether zumal Terebinsäure auf. Die beiden Säuren werden auf die angegebene Weise gereinigt. Die Ausbeute an reiner Terebinsäure beträgt mehr als 34 pCt. der theoretischen Ausbeute.

<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte 29, 326 und F. Tiemann u. F. W. Semmler, diese Berichte 29, 535.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 180, 77.

<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte 29, 327.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 275, 151.

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 277, 118.