

Also auch hier tritt eine starke Erhöhung der Löslichkeit ein. Als ein weiteres Argument für die Annahme, dass Anilinsalze in Anilinlösung in Säure und Base gespalten sind, kann noch Folgendes angeführt werden. Schwache Säuren, wie Benzoësäure, *o*-Toluylsäure etc. vermögen in Anilinlösung und auch in Dimethylanilinlösung Diazoamidobenzol in Amidoazokörper zu verwandeln. Nun hat es sich bei Versuchen über die Löslichkeit solcher Säuren in Dimethylanilin gezeigt, dass bei 25° aus den gesättigten Lösungen nicht ein Salz, sondern die freie Säure auskristallisiert. Dies zeigte sich z. B. noch bei einer relativ starken Säure, der *p*-Nitrobenzoësäure.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

349. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Siebzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

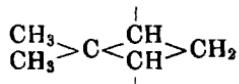
Erster Abschnitt: Ueber α -Pinonsäure.

In der dreizehnten und fünfzehnten Mittheilung¹⁾ habe ich ein Oxydationsproduct des Pinens — die α -Pinonsäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution zu bestimmen. Das erste Oxydationsproduct der α -Pinonsäure ist die Pinsäure, welche wegen ihrer grossen Beständigkeit einem directen weiteren Abbau durch Oxydation Schwierigkeiten in den Weg legt. Ich habe daher am Schlusse der fünfzehnten Mittheilung vorläufige Versuche erwähnt, welche durch Einführung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl zu einer Oxypinsäure führten, von der zu erwarten stand, dass sie leicht der Oxydation zugänglich sein würde. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt, und ich lasse deshalb hier die genauere Beschreibung der gebromten Pinsäure und der Oxypinsäure folgen, sowie die Oxydationsproducte der letzteren, den Aldehyd der Norpinsäure und die Norpinsäure selbst.

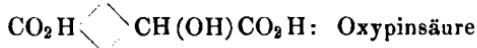
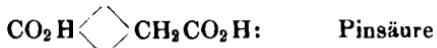
Die Untersuchung hat ergeben, dass die Pinsäure die Gruppe . . . $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ enthält, indem es gelang, aus dem Monobromderivat der Säure eine α -Oxysäure darzustellen, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in einen Aldehyd und in die zugehörige Säure verwandelt werden konnte. Unter Zugrundelegung der von mir l. c. S. 14 aufgestellten Formel der Pinsäure lassen sich diese Körper

¹⁾ Diese Berichte 29, 22, 326.

folgendermaassen formuliren, wenn man der Kürze halber die Gruppe des Dimethyltetramethylens



mit dem Zeichen  bezeichnet:



Experimenteller Theil.

Monobrompinsäure.

Je 30 g bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Pinsäure wurden fein gepulvert und mit 34.5 g Dreifachbromphosphor in dem von Volhard angegebenen Bromirungsapparat zusammengebracht. Als nach zweistündigem Stehen in der Kälte die Masse dünnflüssig geworden war, wurden allmählich 50 g Brom zugetropft. Hierauf wurde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis alles Brom verschwunden war, was 2—3 Stunden dauerte. Das erhaltene Bromid wurde nach Volhard's Vorschrift in siedendes Wasser eingetragen, die Flüssigkeit heiß filtrirt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Die krystallisierte Bromsäure wurde nicht näher untersucht, da die Reinigung Schwierigkeiten machte.

Oxypinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$.

Zur Darstellung der Oxypinsäure wurde die gebromte Säure drei Stunden mit einer Lösung von 3 Mol. krystallisiertem Barythydrat in dem fünffachen Gewicht Wasser gekocht, aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt, die Bromwasserstoffsäure durch kohlensaures Silber entfernt und die filtrirte Flüssigkeit vom gelösten Silber mittels Schwefelwasserstoff befreit. Die nach dem Eindampfen zur Syrupconsistenz auskrystallisierte Oxypinsäure wurde von der dickflüssigen Mutterlauge abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 36 pCt. der angewandten Pinsäure.

Die Säure schmilzt bei $193 - 194^{\circ}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung

in dicken Tafeln mit rhombischen Umrissen. In Aether ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich, die Analyse ist schon I. c. S. 329 mitgetheilt. Die Titrirung ergab: 0.1601 g Substanz brauchten 15.75 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, berechnet für eine zweibasische Säure $C_9H_{14}O_5$: 15.85 ccm. Charakteristisch für die Säure ist, dass Kupferacetat, wie schon I. c. angegeben, in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme eine beim Abkühlen wieder verschwindende Trübung hervorruft. Die Oxypinsäure ist gegen Salpetersäure sehr beständig, von Chromsäure wird sie zu Norpinsäure unter Entwicklung von Kohlensäure oxydirt. Bleisperoxyd giebt den Aldehyd der Norpinsäure.

Aldehyd der Norpinsäure.

Liebig und Wöhler haben die Harnsäure mit Bleisperoxyd zu Allantoïn, dem Diureid des Halbaldehyds der Oxalsäure, oxydirt. Liebig¹⁾ hat viel später die Äpfelsäure durch Kochen mit Braunstein in wässriger Lösung in Aldehyd verwandelt. Der letztere Vorgang ist wohl so zu interpretiren, dass auch zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure entsteht, welcher dann bei der Temperatur des siedenden Wassers in Kohlensäure und Aldehyd zerfällt.

In analoger Weise giebt nun die Oxypinsäure beim Kochen der wässrigen Lösung mit Bleisperoxyd neben Kohlensäure den Aldehyd der Norpinsäure, wodurch der strenge Beweis geliefert ist, dass in der Pinsäure die Gruppe . . . $CH_2 \cdot CO_2H$ enthalten ist. Voraussichtlich dürfte übrigens diese Methode der Ueberführung einer α -Oxysäure in eine Aldehydsäure allgemeinerer Anwendung fähig sein.

31 g Oxypinsäure wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, 20 g Eisessig hinzugefügt, um die Bildung von Bleisalzen zu verhindern, und dann unter Erwärmung auf dem Wasserbad im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stunde 74 g Bleisperoxyd in kleinen Portionen zugesetzt. Bei jedem Zusatz tritt ein starkes Aufschäumen ein, das sich noch kurze Zeit fortsetzt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit abgesaugt, das Blei durch Schwefelsäure genau ausgefällt und nach dem Zusatz von Ammoniumsulfat mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein essigsäurehaltiges, dickes, in Wasser leicht lösliches Öl, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Da es sich ferner ergab, dass die Substanz sehr veränderlich ist, wurde kein Versuch gemacht, sie zu analysiren, sondern ihre Zusammensetzung aus der des leicht krystallisirenden Semicarbazons erschlossen.

Semicarazon des Halbaldehydes der Norpinsäure.

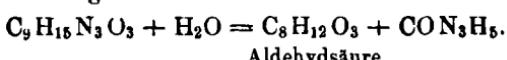
Bringt man die Substanz in wässriger Lösung mit salzaurem Semicarbazid und essigsaurer Kali zusammen, so tritt sehr bald eine

¹⁾ Ann. d. Chem. 113, 15.

Ausscheidung von Krystallen ein. Beim Umkristallisiren derselben aus heissem Wasser scheidet sich das Semicarbazone in concentrisch gruppierten Tafeln aus, welche bei 188—189° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse ergab für die Formel $C_9H_{15}N_3O_3$ stimmende Zahlen:

Ber. Procente: C 50.70, H 7.04.
Gef. » 50.56, » 7.06.

Hieraus ergiebt sich für die Aldehydsäure nach folgender Gleichung die Zusammensetzung:



Dass die Säure eine Aldehyd- und keine Ketonsäure ist, geht daraus hervor, dass Chromsäuremischung und Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort die zugehörige zweibasische Säure erzeugen, und dass sie ammoniakalisches Silber unter Bildung eines Spiegels reducirt. Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Aldehydgruppe würde die Bildung einer Nitritsäure durch Behandlung des Oxims mittels Essigsäureanhydrid sein. Es wurde in der That auf diesem Wege eine geringe Menge einer krystallisierten Säure erhalten, welche sich wie eine Nitritsäure der Norpinsäure verhielt. Indessen wurde diese Reaction nicht weiter verfolgt, weil die obigen Beweise für die Aldehydnatur als ausreichend erschienen.

Norpinsäure.

Die Oxypinsäure wird von Chromsäure zu Norpinsäure oxydiert, indessen ist die Ausbeute nicht besonders gut. Fast quantitativ wird sie gewonnen, wenn man die Aldehydsäure mit Permanganat oxydiert. Die vom Bleisulfat abfiltrirte, noch Essigsäure haltende Lösung der Aldehydsäure, welche bei der Darstellung der letzteren erhalten wird, versetzt man mit einem Ueberschuss von Soda und fügt dann tropfenweise eine 4 procentige Permanganatlösung bis zur bleibenden Färbung hinzu. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats durch Holzgeist wird die abfiltrirte Flüssigkeit unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft und die Salzmasse im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grosse, kurz prismatische Krystalle ab. Die Mutterlauge gab weitere Mengen, die durch Umkristallisiren aus Wasser gereinigt wurden.

Die Norpinsäure schmilzt bei 173—175°, sublimirt aber schon wenig über 100° in Nadeln, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, nicht ganz leicht in Aether und Chloroform, dagegen leicht in Essigäther.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{12}O_4$:

Ber. Procente: C 55.81, H 6.98.
Gef. » 55.67, » 7.04.

Bei der Titrirung erforderten 0.1065 g zur Neutralisation 12.3 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, für eine zweibasische Säure $C_8H_{12}O_4$ ber. 12.4 ccm.

Gegen Kupferacetat verhält sich die Norpinsäure ähnlich wie die Pinsäure, indem schon in der Kälte ein kleisterartiger, blaugrüner Niederschlag entsteht, der beim Kochen pulverig, aber nicht deutlich krystallinisch wird, während die α -Pinonsäure in der Kälte nicht sofort, jedoch beim Erwärmen in nicht zu verdünnter Lösung, grosse, mit blossem Auge erkennbare, blaugrüne Nadeln liefert. Hiernach ist die frühere Angabe, dass die α -Pinonsäure keine charakteristischen Salze liefert, zu corrigen. Kocht man eine ammoniakalische Lösung der Norpinsäure ein, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat ein amorpher, weisser Niederschlag. Das Filtrat giebt beim starken Einkochen im Reagensrohr einen weissen, am Glase haftenden Ueberzug, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kurzen, concentrisch gruppierten Nadeln zusammengesetzt ist. Beim Kochen mit Acetylchlorid liefert die Säure kein Anhydrid. Gegen Oxydationsmittel ist die Norpinsäure ebenso beständig wie die Pinsäure. Dagegen liefert sie bei der Bromirung nach der Volhard'schen Methode eine bromirte Säure, deren schon in Angriff genommenes Studium aller Wahrscheinlichkeit nach einen definitiven Aufschluss über die Constitution dieser Körpergruppe liefern wird. Ueber das Resultat dieser Untersuchung werde ich demnächst berichten.

Die Norpinsäure ist wahrscheinlich identisch mit einer Säure $C_8H_{12}O_4$ vom Schmp. 173—174°, welche Georg Wagner¹⁾ durch Behandlung seiner Pinononsäure mit Bromnatron erhalten hat.

Zweiter Abschnitt: Pinoylameisensäure.

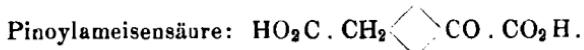
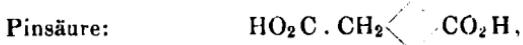
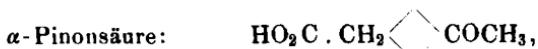
In den bei der Darstellung der α -Pinonsäure abfallenden Mutterlaugen, sowie in den letzten Krystallisationen dieser Säure hat Hr. Villiger eine neue, leichter lösliche Säure aufgefunden, welche durch eine charakteristische, leicht krystallisirende und schwer lösliche Kaliumbisulfitverbindung von den begleitenden Säuren getrennt werden kann. Dieselbe leitet sich von der α -Pinonsäure in der Weise ab, dass das am Carbonyl befindliche Methyl zu Carboxyl oxydiert ist, oder, mit anderen Worten, sie ist die α -Ketonsäure eines Methylketons. Es geht dies in unzweifelhafter Weise aus folgenden zwei Reactionen hervor.

Die neue Säure liefert bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung Pinsäure, ebenso wie die Pinonsäure dies unter Abspaltung der Methylgruppe thut.

¹⁾ Diese Berichte 29, 882.

Die neue Säure erleidet ferner durch Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure eine Umlagerung in eine Lactonsäure, welche zu dem unter gleichen Umständen entstehenden Umlagerungsproduct der α -Pinonsäure in derselben Beziehung steht, wie eine α -Ketonsäure zu einem Methylketon. Beide Säuren tragen den Charakter einer α -Ketonsäure in ausgeprägter Weise an sich.

Da die neue Säure eine von der Pinsäure abgeleitete α -Ketonsäure ist, werde ich sie Pinoylameisensäure nennen:



Die Bildung der Pinsäure durch Oxydation sowohl der α -Pinonsäure als auch der Pinoylameisensäure ist durch diese Zusammensetzung ohne Weiteres verständlich. Die Umlagerung der Pinoylameisensäure werde ich erst weiter unten besprechen.

Pinoylameisensäure.

Da die Natur der Oxydationsproducte des Pinens sehr von den Bedingungen bei der Operation abzuhängen scheint, soll zunächst eine Darstellung der α -Pinonsäure beschrieben werden, bei welcher eine reichliche Bildung von Pinoylameisensäure beobachtet worden ist.

Eine 30° warme Lösung von 350 g Permanganat in 8 L. Wasser wurde mit 150 g der bei 154—157° siedenden Fraction von französischem Terpentinöl in einer Flasche durch Hin- und Herrollen umgeschüttelt, bis das Permanganat entfärbt war, wozu 1½—2 Stunden erforderlich waren. Die Temperatur stieg dabei bis gegen 40°. Die abgesaugte Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure beinahe neutralisiert und auf $\frac{1}{10}$ des Volums eingedampft.

Das durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der vollständig erkaltenen Flüssigkeit in Freiheit gesetzte Säuregemisch wurde mit Aether ausgeschüttelt, das Extract mit wenig Wasser und Natriumbicarbonat behandelt, vom abgeschiedenen nopinsauren Natron (1 pCt. des Pinens) abfiltrirt und die Flüssigkeit durch anhaltendes Ausschütteln mit Aether von neutralen Producten befreit (10 pCt. des Pinens). Das Säuregemisch wurde darauf noch einmal durch Ansäuern und Ausäthern isolirt (50 pCt. des Pinens).

Diese Rohsäure wurde nun mit etwas Wasser und so viel Kaliumcarbonat behandelt, bis eine Probe beim Ausäthern ein gut krystallisirendes Extract gab, da neben der α -Pinonsäure stärkere Säuren vorhanden sind, welche das Krystallisiren derselben verhindern.

dern. Unter diesen stärkeren Säuren wurde nun die Pinoylameisensäure gefunden.

Zur Gewinnung der α -Pinonsäure wurde die nach dem Zusatz von Kaliumcarbonat zu einem Brei von Pinonsäurekristallen erstarrte Masse abgesaugt und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Pinonsäure wurde schliesslich im Vacum destillirt und aus Wasser umkristallisiert.

Zur Darstellung der Pinoylameisensäure wurde die eben erwähnte Lösung von Kalisalzen nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt und das syrupförmige Extract mit so viel einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kalumbisulfit unter Umrühren versetzt, dass auf weiteren Zusatz die Masse nicht mehr fester wurde, was durch Probiren ermittelt werden muss. Der so erhaltene Kuchen der Bisulfitverbindung wurde mehrmals mit Aether und dann mit Chloroform zerrieben und abgesaugt, dann in Wasser gelöst und mit so viel einer heissen concentrirten Lösung von Baryhydrat versetzt, bis die Flüssigkeit Baryt gelöst enthielt. Hierbei wird die schweflige Säure der Bisulfitverbindung vollständig schon in der Kälte als Baryumsulfit gefällt und die Pinoylameisensäure in Freiheit gesetzt. Diese Methode zur Zersetzung von Bisulfitverbindungen wird vielleicht auch in anderen Fällen gute Dienste leisten. Nach Ausfällung des grössten Theils des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde die abfiltrirte Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum eingedampft, in der Kälte mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden darauf mit wenig Wasser von jeder Spur Salzsäure befreit und der Aether verjagt. Der Rückstaub kristallisierte auf Zusatz von wenig Wasser in Berührung mit einer Spur Pinoylameisensäure sehr bald, aber nur zum Theil. Die syrupförmige, noch viel Pinoylameisensäure enthaltende Mutterlauge wurde auf Homoterpenoylameisensäure verarbeitet. Bei einer Wiederholung der Darstellung der Säure wird es sich wahrscheinlich empfehlen, das syrupförmige Säuregemisch, welches man nach Entfernung der neutralen Substanzen erhält, direct durch Zusatz von Kalumbisulfit von der Pinonsäure zu trennen. Was die Ausbeute an Pinoylameisensäure betrifft, so steht sie nicht viel hinter der an Pinonsäure zurück. Genaue Angaben können indessen nicht gemacht werden, weil die besten Methoden zur Isolirung dieser leicht löslichen und leicht veränderlichen Substanz erst nach vielen Versuchen aufgefunden wurden.

Zur vollständigen Reinigung der Pinoylameisensäure wurden die Krystalle aus Wasser umkristallisiert und zur Entfernung einer geringen Menge der durch Umlagerung entstandenen Homoterpenoylameisensäure in Aether gelöst, worin letztere fast unlöslich ist.

Die Pinoylameisensäure ist in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich und krystallisiert nach dem Erkalten einer concentrirten Lösung bei längerem Stehen in dünnen Blättern aus, die auch in kaltem Wasser viel leichter löslich sind als α -Pinonsäure. Leicht in Aether und Essigäther, schwer in Chloroform löslich, aus dem sie umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz scharf bestimmt werden, er liegt zwischen 78 und 80°.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Säure lieferte für die Formel $C_{10}H_{14}O_5$ stimmende Zahlen:

Ber. Proc.: C 56.07, H 6.54.
Gef. » » 56.08, » 6.78.

Bei der Titrirung verhielt sich die Säure wie eine Lactonsäure und zwar ebenso wie die umgelagerte Säure. Ich werde bei der BESprechung der letzteren auf diesen auffallenden Umstand zurückkommen.

Salze der Pinoylameisensäure.

Das charakteristischste Salz dieser Säure ist das Monosilbersalz, welches sich direct auf Zusatz von Silbernitrat zu einer mässig concentrirten Lösung der Säure in schönen, glänzenden, lichtbeständigen Blättern ausscheidet, die Ähnlichkeit mit Silberacetat haben.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{13}AgO_5$.

Ber. Proc.: Ag 33.64.
Gef. » » 33.57.

Da die Säure bei der Titrirung das Verhalten einer Lactonsäure zeigt, wurde zur Darstellung eines Disilbersalzes die Säure mit Ammoniak oder Kalkmilch oder Calciumcarbonat gekocht. In allen Fällen schied sich ein weißer pulvriger Niederschlag ab, der viel weniger lichtbeständig ist als das obige Salz und nahezu, aber nicht ganz, soviel Silber enthielt, wie einem Salz mit zwei Atomen Silber entspricht. Es geht daraus hervor, dass die Säure zweibasich ist, es bleibt aber unentschieden, ob das Salz die Formel $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$ oder $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + H_2O$ hat.

Ber. f. $C_{10}H_{12}Ag_2O_5$	Procente: C 28.04, H 2.81, Ag 50.46.
» $C_{10}H_{14}Ag_2O_6$	» 26.91, » 3.15, » 48.43.
Gef. (NH_3)	» 28.60, » 3.18, » 48.40.
» »	» — » — » 49.91.
• (CaO)	» 28.49, » 3.12, » 49.65.
» ($CaCO_3$)	» — » — » 47.89.

Mit Kupferacetat giebt die Säure weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag. Bei längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul ab, was eine allgemeine Eigenschaft der α -Ketonsäuren zu sein scheint.

Ketoneigenschaften der Pinoylameisensäure.

Bringt man krystallisierte Pinoylameisensäure mit Kaliumbisulfatlösung zusammen, so lösen sich die Krystalle im ersten Augenblick, darauf erstarrt die Masse aber sofort zu einem festen weissen Brei, der aus concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt ist. Natriumbisulfat löst die Säure ebenso leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Blättchen gesteht, indessen ist diese Verbindung viel leichter löslich und eignet sich daher nicht zur Abscheidung der Säure. Bei der Darstellung ist schon erwähnt, dass diese Bisulfitverbindungen von überschüssigem Baryhydrat schon in der Kälte vollständig zersetzt werden.

Die Säure bildet ferner ein Oxim, das aber wegen seiner leichten Löslichkeit nicht näher untersucht wurde. Dagegen ist das Phenylhydrazon leicht zu handhaben.

Phenylhydrazon der Pinoylameisensäure.

Als 1 g der Säure in 5 g Wasser gelöst mit einer Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in 2 g 50 procentiger Essigsäure versetzt wurde, schied sich momentan ein bald krystallisirendes Oel ab. Durch Auspritzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser erhält man es als ein hellgelbes, aus concentrisch gruppirten flachen Prismen gebildetes Pulver, welches bei 192.5° unter Gasentwicklung schmilzt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$.

Ber. Procente: N 9.21.

Gef. » » 9.32.

Bei der Titrirung verhält sich das Phenylhydrazon wie eine zweibasische Säure, woraus hervorgeht, dass die Ketongruppe die Ursache des lactonartigen Verhaltens der freien Säure ist.

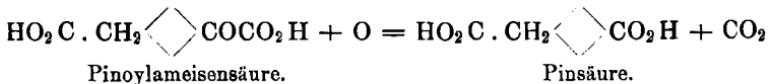
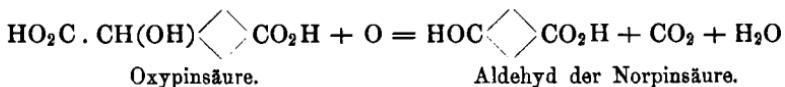
0.2100 g Substanz brauchten 13.65 ccm einer $1/10$ Normalkalilauge.

Ber. f. einbasische Säure 6.91 ccm

» » zweibasische » 13.82 »

Oxydation der Pinoylameisensäure zu Pinsäure.

Nachdem jetzt bewiesen ist, dass die Pinoylameisensäure eine zweibasische Ketonsäure ist, muss noch die α -Stellung der Carbonylgruppe nachgewiesen werden. Man begegnet hier allerdings der Schwierigkeit, dass beständige α -Ketonsäuren, wie z. B. die α -Ketoglutarsäure und α -Keto adipinsäure, wenigstens so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt worden sind. Als Mittel zum Nachweis der α -Stellung der Ketongruppe habe ich mich hier wieder des Bleisuperoxyds bedient. Da α -Oxysäuren damit Aldehyde geben, muss eine α -Ketosäure eine Säure von derselben Basicität liefern.



Dies ist nun auch der Fall:

2 g Pinoylameisensäure wurden mit 20 ccm Wasser und 2.3 g Eisessig gelöst und 4.5 g Bleisuperoxyd bei Wasserbadtemperatur in kleinen Portionen eingetragen, wobei starkes Aufschäumen eintrat. Nach einer halben Stunde wurde filtrirt, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und zur Trockne eingedampft. Die aus Wasser umkristallisierte Säure schmolz bei 90—100° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung der Pinsäure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$:

Analyse: Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 57.98, » 7.75.

0.2536 g erforderten zur Neutralisation 27.0 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, ber. für eine zweibasische Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, 27.27 ccm.

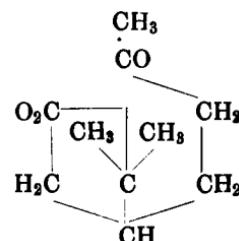
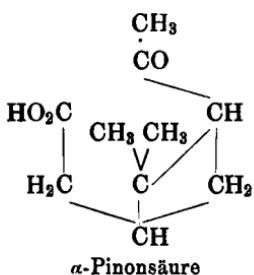
Da diese Säure bei dem Mangel einer charakteristischen Eigenschaft der Pinsäure mit dieser isomer sein konnte, wurde sie nach der oben gegebenen Vorschrift in Oxypinsäure verwandelt. Diese zeigte den Schmp. 192—193° (oben angegeben 193—194°) und erwies sich in allen Stücken als identisch mit Oxypinsäure. Bei der Oxydation der Pinoylameisensäure mit Bleisuperoxyd entsteht also Kohlensäure und Pinsäure.

Andere Oxydationsmittel wie Permanganat, Chromsäuregemisch, Kalischmelze, unterbromige Säure, scheinen auch Pinsäure zu geben. Rauchende Salpetersäure verwandelt dagegen, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Pinoylameisensäure in Oxalsäure und Terpenylsäure.

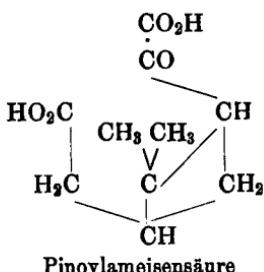
Zum Schlusse dieses Kapitels sei noch bemerkt, dass bei der Darstellung der Brrompinsäure aus der Pinsäure, welche aus Pinoylameisensäure entsteht, als Nebenproduct ein in Nadeln krystallisirender, bromhaltiger, in heissem Wasser, aber nicht in Carbonaten löslicher Körper erhalten wurde, der wahrscheinlich seinen Ursprung einer Umlagerung verdankt.

Umlagerung der Pinoylameisensäure in Homoterpenoylameisensäure.

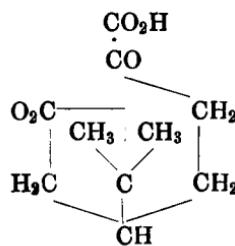
Die Umlagerung der Pinoylameisensäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt genau in demselben Sinne wie die der Pinonsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in der ich dem Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ von Wallach den leicht verständlichen Namen: Homoterpenylsäuremethylketon gebe:



Homoterpenylsäuremethylketon.



Pinoylameisensäure



Homoterpenoylameisensäure.

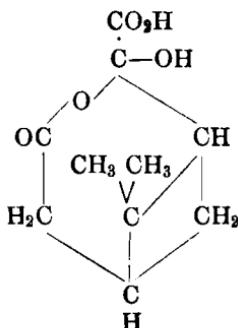
Die Umlagerung der Pinoylameisensäure erfolgt viel leichter als die der Pinonsäure, schon kurzes Aufkochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure genügt. Nachdem ferner constatirt war, dass reine Pinoylameisensäure ganz glatt ein mit grossem Krystallisationsvermögen begabtes Umlagerungsproduct giebt, wurden die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säure als Ausgangsmaterial benutzt. Als diese mit 10 Theilen einer 10 procentigen Schwefelsäure eine halbe Stunde gekocht waren, schied Ammonsulfat den grössten Theil des Umlagerungsproductes in Form von Blättern aus der Flüssigkeit ab, die zur Reinigung nur mit wenig Wasser gewaschen und daraus umkrystallisiert zu werden brauchten. Die ursprüngliche Mutterlauge lieferte bei mehrmaliger Extraction mit Chloroform ein Oel, welches auf Zusatz von Aether weitere Mengen der Substanz abschied. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der syrupförmigen Mutterlauge. Die Homoterpenoylameisensäure schmilzt bei 126—129°. Sie ist leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisiert daraus in Prismen. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Aether. Aus warmem Chloroform, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, krystallisiert sie in Blättern. Die Substanz besitzt nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die Pinoylameisensäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$:

Analyse: Ber. Procente: C 56.07, H 6.54.

Gef. » » 55.81, » 6.57.

Bei der Titrirung verhält sich die Säure, wie zu erwarten war, wie eine einbasische Lactonsäure. Höchst auffallender Weise thut dies die Pinoylameisensäure ganz ebenso, obgleich nicht leicht einzur-

sehen ist, wie bei der angenommenen Constitution ein Lactonring gebildet werden kann. Da möglicher Weise in der Pinoylameisensäure ein lactidartiger Ring enthalten sein konnte, wurde zunächst versucht, ob aus der Schmelzpunktserniedrigung der Eisessiglösung ein verschiedenes Molekulargewicht der beiden isomeren Säuren ableiten ist. Das Resultat war aber ein negatives, und es bleibt daher kaum etwas anderes übrig, als anzunehmen, dass in der freien Pinoylameisensäure ein ϵ -Lactonring vorhanden ist, welcher bei der Bildung des zweibasischen Phenylhydrazons gesprengt wird:



Pinoylameisensäure.

Interessant wäre es, in dieser Beziehung das Verhalten der α -Keto-Glutar- und Adipinsäure kennen zu lernen.

Titrirung der Pinoylameisensäure und der Homoterpenoylameisensäure auf 1 g Substanz umgerechnet. Die Zahlen bedeuten ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge.

	Pinoylameisensäure	Homo-terpenoylameisensäure	Theorie
Direkte Titrirung in der Kälte .	45.69	46.44	46.73
Zurücktitrit nach einstündigem Stehen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge	79.89	80.81	—
Zurücktitrit nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge	92.53	91.24	93.46

Die Homoterpenoylameisensäure verhält sich gegen Kupferacetat wie die Pinoylameisensäure. Mit Silbernitrat giebt sie kein Silbersalz, auch nach Neutralisation mit Ammoniak wurde keine Ausscheidung bemerkt. Die Ketonnatur der Säure ergiebt sich aus Folgendem: Sie löst sich ebenso leicht wie ihr Isomeres in Kaliumbisulfit, giebt aber keine feste Verbindung. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht sofort eine ölige Fällung, die nicht zum Krystallisiren ge-

bracht werden konnte. Ueberschüssiges Hydroxylamin liefert eine krystallinische Ausscheidung, die als das Hydroxylaminsalz eines Oxims erkannt wurde.

2 g Säure und 20 g Wasser wurden mit einer Lösung von 4 Mol. salzaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat einige Stunden stehen gelassen, worauf die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von haarfeinen Nadeln erstarrte. Diese wurden abgesaugt, in Methylalkohol gelöst und mit Aether gefällt. Die Substanz schmilzt bei circa 170° unter stürmischer Gasentwicklung, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 45.80, H 6.87, N 10.69.
Gef. » » 45.65, » 7.06, » 10.76.

Die α -Stellung der Ketongruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Bleisuperoxyd.

H o m o t e r p e n y l s ä u r e .

Die Homoterpenoylameisensäure wird von rauchender Salpetersäure und von Bleisuperoxyd zu Homoterpenylsäure und Kohlensäure oxydiert. Zur Darstellung der Homoterpenylsäure eignet sich am besten die Behandlung mit Bleisuperoxyd, welche aber nur bei Anwesenheit von Schwefelsäure glatt verläuft. 5 g der Säure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 25 ccm einer 25 prozentigen Schwefelsäure hinzugegeben und auf dem siedenden Wasserbad im Ganzen 25 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen eingetragen, wobei jedesmal starke Kohlensäureentwicklung eintrat. Die Operation dauerte etwa $\frac{1}{4}$ Stunde. Die abgesaugte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt. Das Extract erstarrte krystallinisch und wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Homoterpenoylameisensäure ein. Bei 60° tritt eine heftige von Gasentwicklung begleitete Reaction ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Salpetersäure durch Abdampfen in einer flachen Schale vollständig entfernt, dann zur Beseitigung von Spuren von Oxalsäure mit etwas Kalkmilch gekocht, filtrirt, stark eingeeengt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether extrahirt und mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure war vollständig mit der mittels Bleisuperoxyd bereiteten identisch, nur zeigte sie bei der Analyse ein geringes Minus im Kohlenstoffgehalt, was wahrscheinlich der Beimengung einer geringen Menge von Terpenylsäure zuzuschreiben ist, da ja auch Spuren von Oxalsäure bei der Darstellung auftreten, während

zur Bildung von Homoterpenylsäure nur Kohlensäure abgespalten werden darf.

Die Homoterpenylsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in grossen glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 110° bei $98 - 101^{\circ}$ schmelzen. Nach dem Umkristallisieren aus Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, schmilzt sie, bei 110° getrocknet, bei $100 - 102.5^{\circ}$. In Chloroform ist sie leicht löslich.

Die Analyse stimmt für die Formel $C_9 H_{14} O_4$. Probe I ist mit Bleisuperoxyd, Probe II mit Salpetersäure dargestellt.

Analyse: Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.
Gef. » » 58.16, 57.68, » 7.70, 7.57.

Die Homoterpenylsäure ist eine so schöne, leicht krystallisirende und verhältnissmässig hoch schmelzende Substanz, dass Wallach und Tiemann, welche sich vergeblich bemüht haben, dieselbe durch Oxydation ihres Methylketons zu erhalten, dieselbe nicht übersehen können. Ich habe diese Versuche wiederholt und ebenso wie diese Autoren nur Syrupe erhalten. Man muss daher entweder annehmen, dass das Methylketon an einer anderen Stelle oxydiert wird, da einmal gebildete Homoterpenylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen beständig ist, oder dass die Umlagerung der Pinoylameisensäure nicht in demselben Sinne erfolgt, wie die der α -Pinonsäure, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die Homoterpenylsäure steht in derselben Beziehung zur Adipinsäure, wie die Terpenylsäure zur Glutar- und die Terebinsäure zur Bernsteinsäure. Es ist beachtenswerth, dass die eigenthümliche Gesetzmässigkeit in den Schmelzpunkten der Bernsteinsäurerreihe auch bei den davon abgeleiteten Lactonsäuren wiederkehrt:

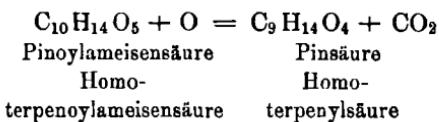
	Schmp.		Schmp.
Bernsteinsäure	182°	Terebinsäure	174°
Glutarsäure	97.5°	Terpenylsäure	90°
Adipinsäure	148°	Homoterpenylsäure	102.5°

Die Lactonnatur der Homoterpenylsäure geht aus den Resultaten der Titrirung hervor: 0.1967 g Substanz erforderten in der Kälte 10.25 ccm, in der Wärme beim Zurücktitiren 21.15 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, ber. 10.58 und 21.15 ccm.

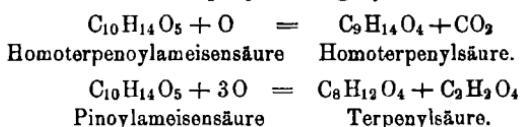
Die Säure wirkt nicht auf Phenylhydrazin. Die Salze zeigen keine bemerkenswerthen Eigenschaften, das Barytsalz der Diahomoterpenylsäure ist z. B. ein Gummi, während das diaterpenylsäure Baryum bekanntlich leicht krystallisirt.

Vergleichung der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pinoylameisensäure und Homoterpenoylameisensäure.

Bleisuperoxyd wirkt auf die beiden isomeren α -Ketonsäuren in ganz gleicher Weise unter Abspaltung von Kohlensäure ein, indem die isomeren Säuren Pinsäure und Homoterpenylsäure entstehen:



Rauchende Salpetersäure oxydirt die beiden isomeren Säuren dagegen in verschiedener Weise, indem sie die Homoterpenoylameisensäure ebenso wie das Bleisuperoxyd in Kohlensäure und Homoterpenylsäure zerlegt, während die Pinoylameisensäure unter Sprengung des Ringes in Oxalsäure und Terpenylsäure gespalten wird:



5 g fein gepulverte Pinoylameisensäure wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen in 50 g rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei nur eine geringe Gasentwicklung stattfand. Die Lösung enthielt gleich im ersten Augenblick reichlich Oxalsäure, zeigte dabei aber noch gegen Phenylhydrazin Ketonreaction, so dass vielleicht zunächst eine Spaltung der Säure in Oxalsäure und eine Ketonsäure erfolgt. Nach 2 stündigem Stehen wurde die Temperatur allmählich auf 70° gesteigert, wobei sich von 60° an eine starke Entwicklung von rothen Dämpfen einstellte. Gleichzeitig verschwand die Ketonreaction.

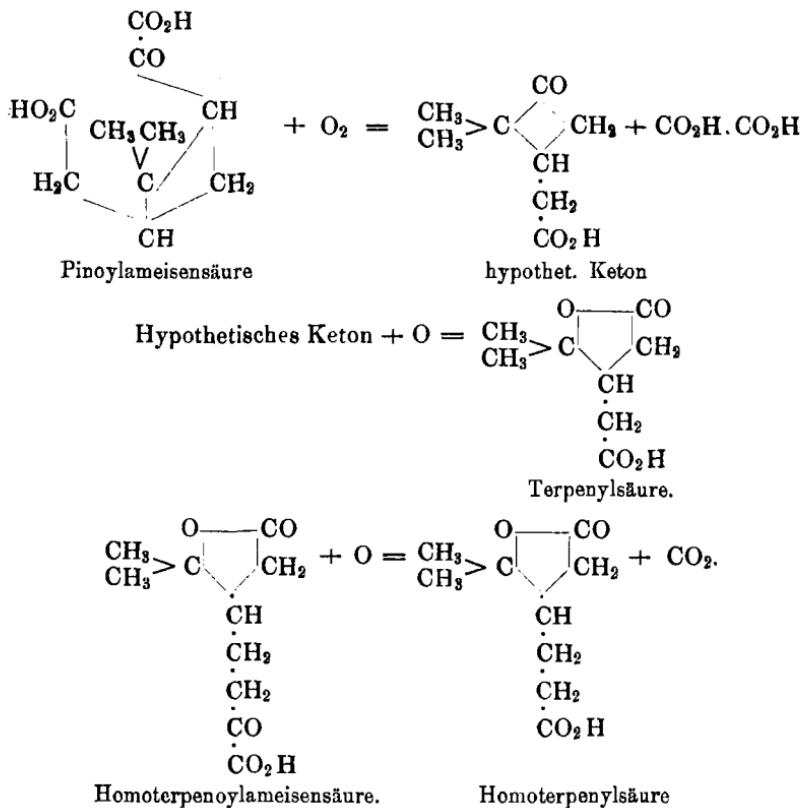
Nach dem Verdünnen mit Wasser und Verjagen der Salpetersäure durch Eindampfen in einer flachen Schale hinterblieb ein farbloser Syrup, der Krystalle von Oxalsäure ausschied und bei Berührung mit Terpenylsäure vollständig erstarnte. Zur Entfernung der Oxalsäure wurde mit Kalkmilch alkalisch gemacht, abfiltrirt, eingedampft und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahirt. Das Extract enthielt Terpenylsäure neben wenig Terebinsäure, die nach Tiemann's Vorgang durch Behandlung mit Chloroform, in dem sie schwer löslich ist, entfernt wurde. Die Terebineäure schmolz bei 174°, die lufttrockene, krystallwasserhaltige Terpenylsäure bei 55—58°, nach anhaltendem Trocknen bei 105° dagegen bei 88—90°, entsprechend dem Verhalten der Terpenylsäure. Die Analyse stimmte mit der Formel der Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Ber. Procente: C 55.81, H 6.98.

Gef. » » 55.90, » 7.27.

Die Terpenylsäure gab ferner nach dem Kochen mit überschüssigem Barytwasser die charakteristischen Krystalle des diaterpenylsauren Baryums.

Da die mit der Pinoylameisensäure isomere Homoterpenoylameisensäure unter ganz gleichen Bedingungen fast reine Homoterpenylsäure giebt, so kann die Bildung der Terpenylsäure nicht auf vorhergehender Bildung von Homoterpenylsäure beruhen. Zur Erklärung der auffallenden Verschiedenheit im Verhalten der beiden isomeren Säuren gegen Salpetersäure kann man annehmen, dass der der α -Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff in der Pinoylameisensäure beweglich ist, während in der Homoterpenoylameisensäure neben der Ketongruppe ein beständiges Methylen steht. Unter dieser Voraussetzung erscheint das verschiedene Verhalten leicht verständlich, wie die folgende Zusammenstellung der Formeln zeigt.



Zum Schluss danke ich Hrn. Dr. Villiger für die gewohnte treffliche Unterstützung.