

350. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Achtzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Victor Villiger: Ueber die Nopinsäure.

In der dreizehnten Mittheilung¹⁾ ist unter den Oxydationsproducten des französischen Terpentins eine Säure erwähnt, die mit α -Pinonsäure isomer ist, aber keine Ketongruppe enthält. Diese Säure, welche den Namen Nopinsäure erhielt, ist hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze charakterisirt, die auch ihre Isolirung aus dem rohen Oxydationsproduct ermöglichte. Die nachfolgenden Versuche wurden angestellt, um über die Constitution dieser merkwürdigen Substanz Klarheit zu erlangen; dieselben sind noch nicht abgeschlossen, haben aber bereits einige Resultate ergeben, die eine Mittheilung rechtfertigen.

Zu den loc. cit. aufgeführten Eigenschaften der Säure ist noch einiges hinzuzufügen. Die Nopinsäure ist schwerlöslich in Wasser und krystallisirt daraus in langen Nadeln vom Schmp. 126–128°, in Alkohol, Aether und Essigäther ist sie leicht löslich, schwer in Ligroin. Bemerkenswerth ist die Schönheit ihrer Salze.

Das Natriumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, rechteckigen Blättern, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird aus seiner kaltgesättigten Lösung durch Natronlauge ausgefällt. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab für die Formel $C_{10}H_{15}O_3Na$ stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: C 58.25, H 7.28, N 11.17.

Gef. » » 58.19, » 7.56, » 11.12.

Das Kaliumsalz ist etwas leichter löslich als das Natriumsalz, wird aber auch aus seiner Lösung durch Kalilauge gefällt und erscheint nach dem Umkrystallisiren aus heisser Kalilauge ebenfalls in Blättern, die von denen des Natriumsalzes nicht zu unterscheiden sind. Das Ammoniumsalz hinterbleibt beim Verdunstenlassen einer Lösung der Säure in Ammoniak in flachprismatischen Krystallen, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind.

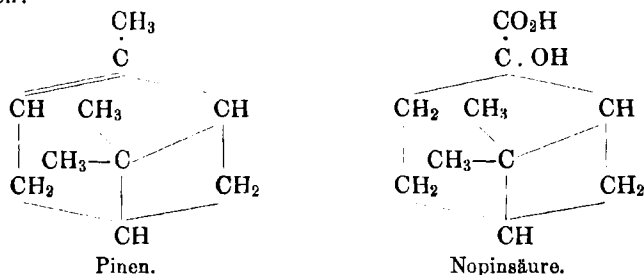
Das Baryumsalz ist leichter löslich als das Natriumsalz und krystallisirt in langen, haarfeinen Prismen, dasselbe gilt für das Calciumsalz. Eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes giebt mit folgenden Metallsalzen Fällungen: mit Silbernitrat lange, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter lösliche, ziemlich lichtbeständige Nadeln. Die Analyse lieferte mit der Formel $C_{10}H_{15}O_3Ag$ übereinstimmende Zahlen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 25.

Analyse: Ber. Procente: Ag 36.92.
 Gef. » » 36.93.

Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte eine amorphe Fällung, die sich beim Kochen in einen blauweissen, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Niederschlag verwandelt. Zinksulfat und Manganchlorür geben in der Kälte keine Fällungen, wohl aber beim Erhitzen, das Zinksalz krystallisirt in Nadeln, das Mangansalz in flachen Prismen. Cadmiumsulfat erzeugt schon in der Kälte einen aus flachen Nadeln bestehenden Niederschlag, Bleiacetat giebt eine krystallinische Fällung.

Die Nopinsäure verhält sich gegen Kaliumpermanganat in der Kälte wie eine vollständig gesättigte Verbindung. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht eine gebromte, ungesättigte Säure $C_{10}H_{15}BrO_2$. Bleisuperoxyd ruft in der Wärme eine stürmische Kohlensäureentwicklung hervor unter Bildung eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oels, das sich als ein Keton von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ erwies; auch Chromsäuremischung und Permanganat spalten in der Wärme leicht Kohlensäure ab unter Bildung eines Ketons. Nach den in der vorigen Mittheilung niedergelegten Erfahrungen muss deshalb der Nopinsäure die Formel einer α -Oxysäure zugeschrieben werden, und zwar muss das Hydroxyl an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haften, was aus seiner leichten Ersetzbarkeit durch Brom, sowie aus der Bildung eines Ketons bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd hervorgeht. Hiermit stimmt auch der Uebergang der Nopinsäure in eine ungesättigte Säure $C_{10}H_{14}O_2$ bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Dieser letzteren Säure kommt, wie aus ihrer leichten Ueberführbarkeit in Cuminsäure hervorgeht, sehr wahrscheinlich die Constitution einer Dihydrocuminsäure zu. Legt man die für das Pinen aufgestellte Formel zu Grunde, so würde sich unter Berücksichtigung der angeführten Thatsachen für die Nopinsäure etwa folgende Formel ergeben:



Hiernach bildet sich die Nopinsäure aus dem Pinen durch Oxydation der einen Methylgruppe zu Carboxyl und gleichzeitige Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung, wie das ja auch bei dem Uebergang von Pinen in Terpin der Fall ist.

Die angeführte Formel bedarf noch weiterer Begründung, stimmt aber vorläufig mit allen Reactionen der Nopinsäure überein. Unerklärt

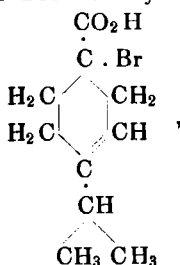
bleibt, weshalb die Säure nicht auch bei der Oxydation von chemisch reinem Pinen mit Permanganat aufgefunden wurde, es ist aber hierauf kein allzu grosses Gewicht zu legen. Da nur eine kleine Quantität (5 g) reines Pinen oxydirt wurde und die Ausbeute an Nopinsäure $1\frac{1}{2}$ pCt. des Terpentinsöls nie überstieg, so wäre es immerhin möglich, dass die Nopinsäure in diesem Falle übersehen worden wäre.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nopinsäure.

1 g Nopinsäure wurde in wenig Eisessig gelöst und zu der Lösung bei 0° gesättigte Eisessigbromwasserstoffsäure im Ueberschuss (entsprechend 5 Mol. Bromwasserstoff) zugegeben. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung von Krystallen, die sich nach einstündigem Stehen nicht mehr vermehrten. Das Reactionsproduct wurde dann auf Eis gegossen, die Krystalle abfiltrirt und durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Ligroin gereinigt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{15}O_2Br$:

Analyse: Ber. Procente: Br 32.39.
Gef. „ „ 32.04, 32.14.

Die Substanz schmilzt bei 175° unter Gasentwicklung, sie krystallisirt in atlasglänzenden, rhombischen oder sechseckigen Blättern, ist schwer löslich in Aether, etwas leichter in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Sie löst sich leicht unter Kohlensäureentwicklung in Soda und wird daraus durch Schwefelsäure unverändert gefällt, ist also jedenfalls noch eine Säure; gegen Permanganat verhält sich die Lösung in Soda in der Kälte ungesättigt, woraus hervorgeht, dass der Bromwasserstoff in zwei Richtungen eingewirkt hat, nämlich einmal unter Ersatz des Hydroxyls gegen Brom und ferner unter Sprengung des Tetramethylenrings und gleichzeitiger Bildung einer doppelten Bindung. Das Brom ist in der Säure sehr locker gebunden, durch Silbernitrat wird es beim Kochen leicht eliminirt und von alkoholischem Kali wird schon in der Kälte alles Brom als Bromwasserstoff herausgenommen. Bei letzterer Reaction bildet sich eine Säure, die mit der unten besprochenen Dihydrocuminsäure identisch sein dürfte, sie zeigte dieselben Wachstumsformen der Krystalle und hatte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 125°. Die angegebenen Reactionen stehen im Einklang mit der Formel einer Bromtetrahydrocuminsäure:



wobei aber die Lage der Doppelbindung willkürlich angenommen ist. In analoger Weise wie Bromwasserstoff wirkt Schwefelsäure auf die Nopinsäure ein, einerseits wird der Tetramethylenring gesprengt und andererseits Wasser abgespalten.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Nopinsäure:
Dihydrocuminsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit 80 ccm Wasser und 80 ccm 25 procentiger Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Zunächst trat eine klare Lösung ein; nach etwa einer Viertelstunde trübte sich dieselbe milchig und es schied sich allmählich an der Oberfläche ein Oel ab, das zu blättrigen Krystallen erstarrte. Nachdem nach dreistündigem Erhitzen die Flüssigkeit wieder klar geworden war, wurde sie abgekühlt, die Krystalle abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gitterartig verwachsene, prismatische Krystalle (die einzelnen Krystallindividuen stehen immer senkrecht aufeinander) vom Schmp. 130–133°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 72.29, H 8.43.
Gef. » » 71.92, « 8.47.

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin, ausserordentlich schwerlöslich in Wasser, kann deshalb aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt werden, sie sublimirt schon wenig oberhalb 100°, lässt sich im Vacuum destilliren und siedet bei 14 mm Druck bei 176°. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Natronlauge als kleisterartige Masse gefällt; das Silbersalz, erhalten durch Füllen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, bildet kleine, in Wasser sehr schwer lösliche Nadelchen. Die Silberbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_{13}O_2Ag$:

Analyse: Ber. Procente: Ag 39.56.
Gef. » » 39.69.

Kupfersulfat erzeugt mit der durch Natronlauge neutralisirten Lösung der Säure einen krystallinischen, hellblauen Niederschlag. Von Kaliumpermanganat wird die Säure in Sodalösung schon in der Kälte leicht oxydirt. Bei der Behandlung der Oxydationsflüssigkeit mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wird eine geringe Menge einer gegen Permanganat beständigen Säure gefällt, die aller Wahrscheinlichkeit nach Cuminsäure ist. Es stimmt dies Verhalten gut überein mit der Annahme, dass der Säure $C_{10}H_{14}O_2$ die Formel einer Dihydrocuminsäure zukommt, indem auch die Dihydroterephthalsäuren durch Kaliumpermanganat grösstenteils ganz zerstört werden, aber auch geringe Mengen von Terephthalsäure liefern. Ganz besonders

charakteristisch ist der leichte und beinahe quantitative Uebergang in Cuminsäure bei der Oxydation mit Ferricyankalium in stark alkalischer Lösung.

Ueberführung der Dihydrocuminsäure in Cuminsäure.

Dihydrocuminsäure wurde in viel zehnprocentiger Natronlauge gelöst, eine Lösung von Ferricyankalium in grossem Ueberschuss (6 Mol.) zugegeben und 1 Stunde lange gekocht. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Product in Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Aethers zur Entfernung etwa noch vorhandener ungesättigter Verbindungen in Sodalösung in der Kälte mit soviel Kaliumpermanganat behandelt, dass die rothe Farbe längere Zeit bestehen blieb. Nach entsprechender Behandlung mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wurde mit Aether extrahirt und die Säure nach dem Abdestilliren des Aethers aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise flache Prismen vom Schmelzpunkt 116—118° erhalten, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Cuminsäure zeigten, in Alkohol und Aether waren sie leicht löslich, sehr schwer dagegen in Wasser.

Um jeden Zweifel an der Identität der Säure mit Cuminsäure zu beseitigen, wurde die Ueberführung in *p*-Oxyisopropylbenzoësäure und Terephtalsäure nach Richard Meyer ¹⁾ vorgenommen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde eine aus Wasser in flachen Prismen krystallisirende Säure, welche den Schmelzpunkt der *p*-Oxyisopropylbenzoësäure (gef. 156.5°) hatte, erhalten, daneben bildete sich die an ihrer Unlöslichkeit und an dem Mangel eines Schmelzpunktes sehr leicht erkennbare Terephtalsäure in geringer Menge. Leicht liess sich diese letztere durch Oxydation der als Cuminsäure angesprochenen Säure mit Chromsäuremischung erhalten. Die so dargestellte Säure sublimirte, ohne zu schmelzen, und gab einen Methylester, der aus Methylalkohol in grossen prismatischen Blättern vom Schmelzpunkt 140.5° krystallisirte, war also unzweifelhaft Terephtalsäure.

Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Nopinsäure.

2 g Nopinsäure wurden mit wenig Wasser übergossen und nach Zusatz von 8 g Bleisuperoxyd ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Als bald trat eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein, indem gleichzeitig ein erfrischend riechendes Oel überging. Dasselbe wurde durch Ausäthern des Destillats isolirt. Es verhält sich gegen Permanganat vollständig gesättigt, kann also weder ein Aldehyd sein noch eine doppelte Bindung enthalten. Als Keton wurde die Verbindung, welche den Namen Nopinon erhalten möge, durch Darstellung

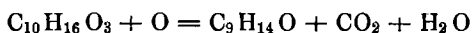
¹⁾ Ann. d. Chem. 219, 248 und diese Berichte 11, 1283.

ihres öligen Oxims und ihres Semicarbazons charakterisirt. Das letztere wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in haarfeinen, gebogenen Nadeln vom Schmelzpunkt 188.5 erhalten. Die Analyse lieferte auf die Formel $C_{10}H_{17}N_3O$ stimmende Zahlen:

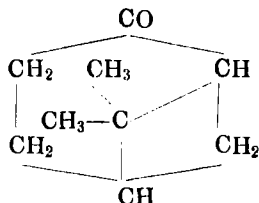
Ber. Procente: C 61.54, H 8.72, N 21.54.

Gef. » » 61.37, » 8.84, » 21.57.

Dem Nopinon selbst ist in Folge dessen die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ zuzuschreiben und seine Entstehung aus Nopinsäure, die übrigens quantitativ verläuft, würde sich nach der Gleichung:



vollziehen. Seine Constitution lässt sich auf Grund der oben für die Nopinsäure aufgestellten Formel durch die Formel:



wiedergeben. Damit steht das Verhalten des Nopinons gegen Säuren und seine Oxydation zu Homoterpenylsäure im besten Einklang. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Keton, das gegen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ganz unbeständig ist, das also offenbar eine doppelte Bindung enthält, welche unter Sprengung des Tetramethylenringes entstanden gedacht werden kann.

Oxydation des Nopinons zu Homoterpenylsäure.

Nopinon reagirt mit rauchender Salpetersäure mit explosionsartiger Heftigkeit, wenn man die Säure zu dem Keton fließen lässt; die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn das Keton tropfenweise in das zehnfache Gewicht mit Eis gekühlter rauchender Salpetersäure eingetragen wird. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wurde durch allmähliche Steigerung der Temperatur bis auf 70° zu Ende geführt. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde die Salpetersäure auf dem Wasserbade unter wiederholtem Ersatz des verdampfenden Wassers verjagt. Der zurückbleibende Syrup enthielt ausser Spuren gelbgefärbter Substanzen (vermuthlich Nitrophenole) etwas Oxalsäure, die durch Kochen mit überschüssiger Kalkmilch und Filtriren entfernt wurde. Aus dem durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebrachten Filtrat konnte das Hauptproduct der Reaction durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether isolirt werden. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden lange glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 100—103° erhalten, welche

in Aether ziemlich schwer löslich waren und in jeder Hinsicht mit denen der Homoterpenylsäure übereinstimmten.

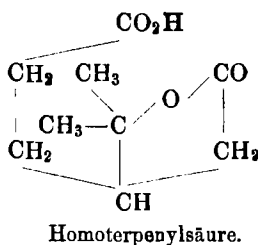
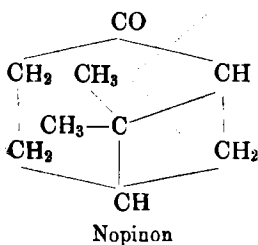
Die Analyse bestätigte die Formel $C_9H_{14}O_4$:

Ber. Procente: C 58.06, H 7.53.

Gef. » » 57.85, » 7.65.

Auch die Titirung liess keinen Zweifel, dass eine Lactonsäure vorlag.

Der Uebergang des Nopinons in Homoterpenylsäure ist leicht erklärlich, wenn man für das Nopinon die oben gegebene Constitution annimmt:



351. C. Engler und W. Wild: Mittheilungen über Ozon.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Nach Schönbein sollten ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff zwei weitere Modificationen dieses Elements, Ozon und Antozon, existiren, von denen die eine negativ, die andere positiv elektrisch geladen angenommen wurde. Diese beiden Modificationen sollten sowohl durch Ausscheidung aus gewissen Sauerstoffverbindungen (Ozoniden und Antozoniden) als auch bei elektrischen Entladungen durch Sauerstoff oder Luft erhalten werden. Nachdem festgestellt war, dass das Ozon aus drei Atomen Sauerstoff bestehe, dachte man sich die Bildung dieser beiden gegensätzlichen Modificationen in der Weise, dass durch die elektrische Entladung ein Sauerstoffmolekül in ein positives und ein negatives Atom zerlegt werde und durch Anlagerung dieser freien Atome an je ein gewöhnliches neutrales Sauerstoffmolekül die beiden entgegengesetzt »polarisirten« Moleküle zu drei Sauerstoffatomen gebildet würden. Diese Auffassung steht unsern jetzigen Ansichten über die elektrische Beschaffenheit der Moleküle nicht sehr ferne und es verlohnt sich deshalb, die seinerzeit zu ihrer Begründung vorgebrachten Momente im Lichte unserer jetzigen Kenntnisse einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Eine derartige erneute Prüfung erscheint um so angezeigt, als in den letzten Jahren