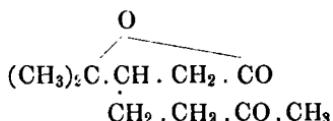


494. Ferd. Tiemann: Ueber das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethyleketon).

(Aus dem I. Berliner Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen vom Verf.)

Das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid ist von besonderem Interesse, weil es sich einerseits leicht durch Oxydation sowohl von festem, als auch von flüssigem Terpineol erhalten lässt und andererseits mit grösster Leichtigkeit durch Umlagerung von Pinonsäure, dem ersten Oxydationsproduct des Pinens, entsteht.

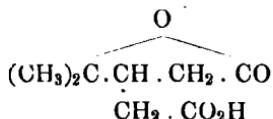
O. Wallach¹), sowie F. W. Semmler und ich²), und R. Schmidt und ich³) haben experimentell dargethan, dass dieses Methoäthylheptanonolid als ein nach der Formel:



zusammengesetztes Ketolacton anzusprechen ist.

In der zuletzt citirten Abhandlung wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung eines so zusammengesetzten Methoäthylheptanonolids wie auch der Terpenylsäure aus Terpineol ohne Weiteres nur verständlich ist, wenn das Hydroxyl des letzteren an der Seitenkette C.(CH₃)₂ haftet, und wenn der Terpenylsäure die Constitution zukommt, welche O. Wallach⁴) zuerst in Betracht zog und welche durch die synthetischen Versuche von S. B. Schryver⁵) weiterhin gestützt wurde.

Inzwischen gelang es Fr. Mahla und mir⁶), durch die Oxydation der Terpenylsäure zu Terebinsäure für die erstere die Formel:



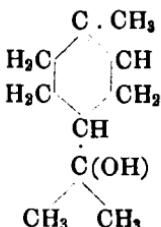
endgültig festzustellen und damit auch die oben angeführte Constitutionsformel des Methoäthylheptanonolids noch sicherer zu begründen. Zugleich ergab sich daraus eine abermalige Bestätigung der nachstehenden Terpineolformel:

¹) Diese Berichte 28, 1773. ²) Diese Berichte 28, 1778.

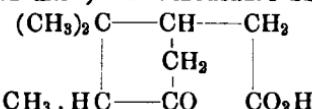
³) Diese Berichte 28, 1780. ⁴) Ann. d. Chem. 259, 322.

⁵) Journ. chem. Soc. 1893, vol. 63, 1327.

⁶) Diese Berichte 29, 928.



Mit der angeführten Formel des Methoäthylheptanonolids ist aber die von Semmler und mir¹⁾ der Pinonsäure zugeschriebene Formel:

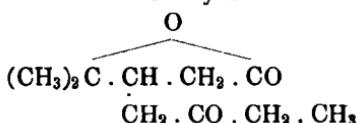


nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen.

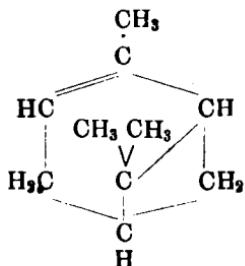
Die Umlagerung von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid hat zuerst A. v. Baeyer²⁾ durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt.

Semmler und ich³⁾ wiesen alsbald nach, dass diese Umlagerung unter mannichfältig verschiedenen Bedingungen erfolgt, so beim Auflösen der Pinonsäure in concentrirter Schwefelsäure, ferner bei der Destillation der Säure unter gewöhnlichem Druck, ja, wie neuerdings beobachtet wurde, schon beim Freimachen der Pinonsäure aus ihren Salzen, wenn man dabei nicht sehr vorsichtig verfährt.

Diese Umlagerung erscheint als ein nicht sehr einfacher Prozess, wenn man der Deutung desselben die oben gegebene Formel der Pinonsäure zu Grunde legt. Der Uebergang von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid würde leichter zu erklären sein, wenn entweder das Methoäthylheptanonolid ein Aethylketolacton von der Formel:



wäre, oder wenn der Pinonsäure die von Baeyer aus der Wagner-schen Pinenformel:

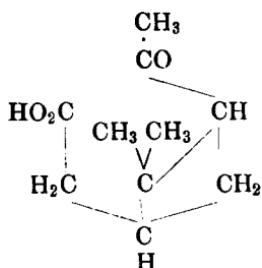


¹⁾ Diese Berichte 28, 1352.

²⁾ Diese Berichte 29, 326.

³⁾ Diese Berichte 29, 535.

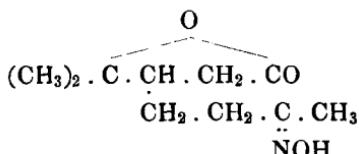
abgeleitete Formel:



zukäme.

Aus diesem Grunde hielt ich es für nothwendig, die Constitutionsformel des Methoäthylheptanonolids einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Es wurden zu dem Ende die folgenden Versuche angestellt.

Oxim des Methoäthylheptanonolids,



Diese Verbindung hat bereits Wallach¹⁾ erwähnt und den Schmelzpunkt derselben bei 76—77° angegeben. Sie wird leicht erhalten, wenn man Methoäthylheptanonolid — 25 Theile — in verdünntem Alkohol (40 Raumtheile 90 prozentigen Alkohols auf 100 Raumtheile Wasser) auflöst und eine Lösung von 25 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 50 Theilen krystallisirter Soda in 100 Theilen Wasser hinzufügt.

Nach einigen Tagen scheidet sich ein grosser Theil des Oxims in derben Prismen ab; der Rest ist der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform zu entziehen.

Das Oxim ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. schwer in Ligroin und wasserfreiem Aether. Aus letzterem krystallisiert es in sechseckigen Blättchen und schießen Rhomben, welche bei 79—80° unter vorhergehender Erweichung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

Procente: C 60.30, H 8.55, N 7.03.

Gef. » » 60.34, » 8.93, » 7.10.

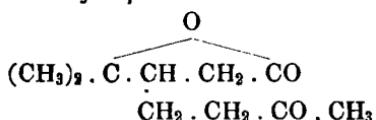
Das Oxim des Methoäthylheptanonolids erleidet die Beckmannsche Umlagerung. Man hält indessen bei Ausführung der Operation zweckmässig etwas andere Bedingungen ein, als sie von Beckmann (diese Berichte 20, 2580: Umlagerung mit Salzsäure), V. Meyer (diese

¹⁾ Diese Berichte 28, 1775.

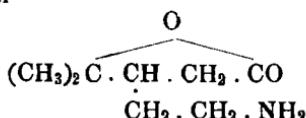
Berichte 20, 506: Umlagerung mit Acetylchlorid) und Hantzsch (diese Berichte 24, 4018: Umlagerung mit Phosphorpentachlorid) angegeben worden sind. Der folgende Weg führt zum Ziele:

10 Theile des reinen Oxims werden in 100 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Stunde lang auf 100° erwärmt. Man giesst die stark gebräunte Flüssigkeit auf Eis aus und kocht die wässerige Lösung unter Zusatz von Thierkohle ca. 3 Stunden am Rückflusskühler, um das bei der Beckmann'schen Umlagerung zuerst gebildete Acylaminid in eine organische Säure und ein Amin zu spalten.

Wenn dem Methoäthylheptanonolid die Formel:

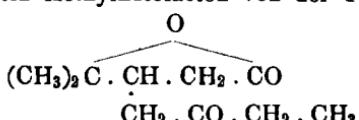


zukommt, so muss es unter diesen Bedingungen Essigsäure und ein Amin von der Formel

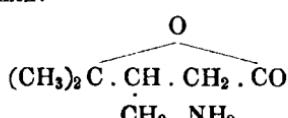


bezw. Methylamin und Homoterpenylsäure liefern.

Liegt dagegen ein Aethylketolacton von der Formel:



vor, so sollte daraus bei der Beckmann'schen Umlagerung Propionsäure und das Amin:



bezw. Aethylamin und Terpenylsäure entstehen.

Zunächst wurde, um flüchtige organische Säuren (Essigsäure bzw. Propionsäure) zu isolieren, die schwefelsaure Auflösung des Reactionsproduktes mit Wasserdämpfen behandelt, das saure Destillat mit Soda neutralisiert, und die neutrale Lösung fast zur Trockne eingedampft. Aus der wässerigen, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung des Rückstandes fällt Silbernitrat das Silbersalz einer organischen Säure in dünnen, flachen, centrisch gruppierten Nadeln, welche sich leicht aus Wasser umkristallisieren lassen.

Dieses Silbersalz ist durch die Analyse als Silberacetat charakterisiert worden:

Analyse: Ber. für $C_3H_3O_2Ag$.

Procente: Ag 64.66.

Gef. » » 64.43.

Schon aus diesem Befunde geht hervor, dass das Oxim des Methoäthylheptanonolids bei der Beckmann'schen Umlagerung ein substituirtes Acetamid liefert.

Die Isolirung des Amins, welches durch Verseifung des zunächst gebildeten Acylamids entstanden ist, gelingt auf folgendem Wege:

Die von der Essigsäure befreite schwefelsaure Lösung wird mit Chloroform ausgeschüttelt, um das unveränderte Oxim bzw. das hieraus zurückgebildete Methoäthylheptanonolid zu entfernen, und darauf mit Bleicarbonat übersättigt. Die von gebildetem Bleisulfat und überschüssigem Bleicarbonat abfiltrirte Flüssigkeit lässt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von gelösten Bleiverbindungen leicht befreien. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung wird zuerst auf dem Wasserbade, dann in vacuo eingedunstet, wobei ein dunkelgefäßtes Oel von eigenartig basischem Geruche zurückbleibt. Dieses nimmt man in absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Aether auf, um vorhandene anorganische Verunreinigungen zu entfernen, verdunstet die Alkohol-Aether-Lösung und versetzt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure. Hieraus das Chlorhydrat der Base in krystallisirtem Zustande abzuscheiden, ist bislang nicht gelungen, indessen fällt bei Zusatz von Platinchlorid zu der salzauren Lösung das Doppelsalz der Base in gelben, glänzenden Blättchen aus und lässt sich durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und viel Aether völlig reinigen.

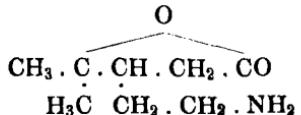
Das Platinsalz ist mässig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sowie concentrirter Salzsäure, schwer in Alkohol. Es wird auch beim Eindunsten seiner wässerigen Lösung in Krystallen gewonnen.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: C 26.59, H 4.43, N 3.98, Pt 26.90

Gef. » » 26.61, » 4.95, » 4.15, » 26.52.

Die angeführten Zahlen lassen ersehen, dass bei der soeben beschriebenen Verseifung des substituirten Acetamids in der That, wie erwartet, eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_{15}NO_2$ und der Formel:



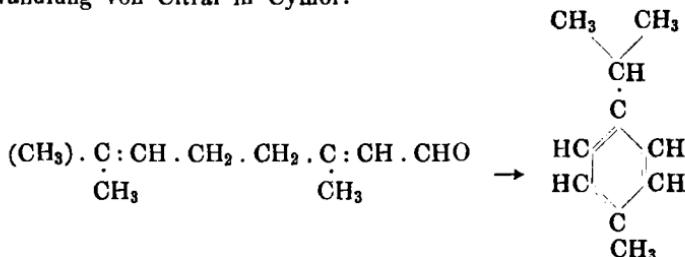
entstanden ist, welche demgemäß als

Methyl-2-aminoäthyl-3-pantanolid-2.5 zu bezeichnen ist.

Aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich von Neuem, dass dem Methoäthylheptanonolid die gleichzeitig von O. Wallach einerseits, sowie meinen Mitarbeitern F. W. Semmler, R. Schmidt und mir andererseits aufgestellte Formel zukommt, also dass es als ein Methylketolacton und nicht als Aethylketolacton aufzufassen ist.

Dieses Ergebniss spricht scheinbar zu Gunsten der Baeyer'schen Pinonsäureformel. Dagegen wird letztere nach meinem Dafürhalten durch die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche ausgeschlossen.

Bei der mit so grosser Leichtigkeit erfolgenden Umwandlung von Pinonsäure in Methoäthylheptanonolid haben wir es, wie ich glaube, mit einem jener merkwürdigen Vorgänge zu thun, die weit verwickelterer Natur sind, als es auf den ersten Blick scheint, und denen man in der Terpenchemie vielfach begegnet, wie z. B. bei der Umwandlung von Citral in Cymol:



Ich bin Hrn. Dr. J. Marwedel, welcher mich bei Ausführung der obigen Versuche eifrig unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

495. Fr. Mahla und Ferd. Tiemann: Ueber die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure.

(Aus dem I. Berl. Chem. Univ.-Laborat.; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Terebinsäure und Terpenylsäure sind aus Pinen dargestellt worden, die erstere durch Oxydation mit Salpetersäure (Fittig u. Mielck, Ann. d. Chem. 180, 47), die letztere durch Oxydation mittels Kaliumdibromat und Schwefelsäure (Fittig u. Hempel, Ann. d. Chem. 180, 77).

Das erste Oxydationsproduct des Pinens ist Pinonsäure, welche sich, wie nunmehr bekannt ist, mit grösster Leichtigkeit in Methoäthylheptanonolid umlagert.

Wir machten bereits darauf aufmerksam¹⁾, dass bei der Oxydation des Terpentinöls zu Terpenylsäure und Terebinsäure als

¹⁾ Diese Berichte 29, 928.