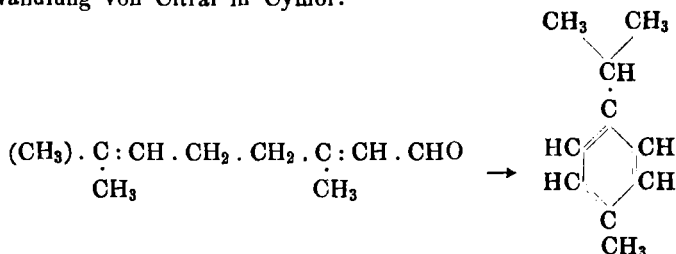


Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich von Neuem, dass dem Methoäthylheptanonolid die gleichzeitig von O. Wallach einerseits, sowie meinen Mitarbeitern F. W. Semmler, R. Schmidt und mir andererseits aufgestellte Formel zukommt, also dass es als ein Methylketolacton und nicht als Aethylketolacton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

¹⁾ Diese Berichte 29, 928.

Zwischenproducte Pinonsäure und Methoäthylheptanonolid auftreten müssen, und dass das letztere das geeignetste Ausgangsmaterial zur Darstellung beider Säuren ist. Man gewinnt daraus die Terpenylsäure, indem man das Methoäthylheptanonolid nach der Vorschrift von Wallach¹⁾ mit Kaliumpermanganat oxydirt, die Terebinsäure, indem man bei Anwendung desselben Oxydationsmittels nach unserer Vorschrift²⁾ verfährt.

Wir haben uns inzwischen überzeugt, dass aus dem Methoäthylheptanonolid die Terpenylsäure ohne Schwierigkeit auch durch Oxydation mittels Chromsäure und Schwefelsäure zu gewinnen ist, also mit demselben Oxydationsmittel, welches von Fittig u. Hempel bei der Darstellung aus Terpentinöl angewandt wurde. Hierbei verfährt man so, dass auf 10 Theile Methoäthylheptanonolid 15 Theile Chromsäure, in 500 Theilen Wasser gelöst, kommen, welche man mit 70 Raumtheilen einer 25 procentigen Schwefelsäure versetzt hat.

Die Chromsäure wird bei längerem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade völlig reducirt. Man zieht die entstandene Säure mittels Aether aus und lässt verdunsten, wobei die gebildete Terpenylsäure zu Krystallen erstarrt.

Andererseits haben wir festgestellt, dass das Methoäthylheptanonolid durch Oxydation mit Salpetersäure unschwer in Terebinsäure umzuwandeln ist, entsprechend der ursprünglich von Fittig u. Mielck³⁾ gegebenen Vorschrift. In diesem Falle entfernt man die im Ueberschuss angewandte Salpetersäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade, indem man den zuerst bleibenden Rückstand wiederholt mit Wasser verdünnt und von Neuem abraucht. Es werden dadurch aus den Oxydationsproducten neben Salpetersäure alle mit Wasserdämpfen flüchtigen organischen Säuren entfernt.

Der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Rückstand wird in heissem Essigäther gelöst. Beim Erkalten scheidet sich alsbald die Terebinsäure in schönen, bei 175° schmelzenden Krystallen ab, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Durch Zusatz von Ligroin lassen sich aus den Mutterlaugen noch weitere Mengen von Terebinsäure gewinnen. Die letzten Fällungen sind anscheinend mit Terpenylsäure verunreinigt, da sie bei niedriger Temperatur als Terebinsäure schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 118.

²⁾ Diese Berichte 29, 935.

³⁾ Ann. d. Chem. 180, 47.