

sei, eine Annahme, die allerdings mit der von Hrn. Hoffmann beobachteten Ueberführung in Sulfanilsäure im Widerspruch steht.

Nach Hoffmann schmilzt aber das Acetyl-derivat bei 185°, das Benzoylderivat bei 234°.

Wir haben nun Hoffmann's Versuche wiederholt und erhielten eine Thiobase, deren Schmelzpunkt bei 80° lag, während Acetyl- und Benzoyl-Derivate bei 180 bzw. 255° schmolzen.

Im Allgemeinen waren die Körper schwierig zu reinigen, und die Schmelzpunktdifferenzen wohl von geringen Verunreinigungen bedingt. Jedenfalls war der Körper von unserem Orthothioanilin verschieden. Da dem Thioanilin von Merz und Weith, wie wir früher zeigten, die Diparastellung zukommt, so kann der von Hoffmann dargestellte Körper, wenn hier nicht ein schwer trennbares Gemenge vorliegt, nur der Orthoparakörper sein.

Basel. Organisches Laboratorium von Prof. Nietzki.

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

(Eingegangen am 2. December.)

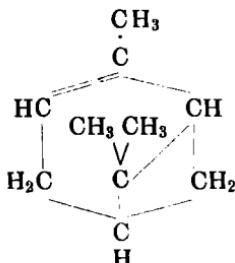
Ueber das Pinen.

In der XIII., XV. und XVII. Mittheilung¹⁾ habe ich zwei directe Oxydationsprodukte des Pinens — die α -Pinonsäure und die Pinoylameisensäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution und damit die des Pinens zu bestimmen. Diese Versuche haben jetzt durch den Abbau der beiden Säuren bis zur Norpinsäure, der Terebinsäure und der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure ihren Abschluss gefunden. Man wird sich überzeugen, dass man die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge des Pinens auf die einfachste Weise von der G. Wagner'schen Pinenformel ableiten kann, ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen.

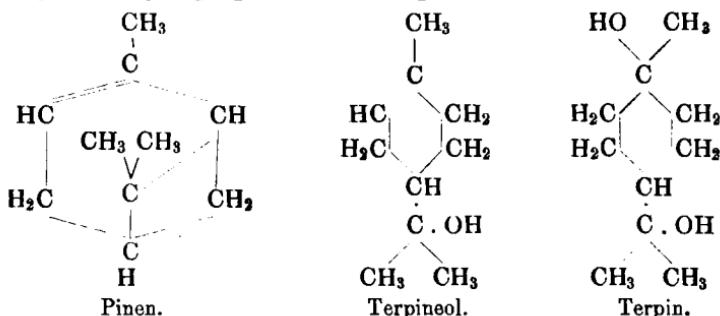
In der folgenden theoretischen Auseinandersetzung habe ich der Uebersichtlichkeit wegen alles zusammengestellt, was von Beobachtungen anderer Forscher und von den meinigen in Betracht kommt. Daran schliesst sich ein Bericht über die neu hinzukommenden experimentellen Ergebnisse.

¹⁾ Diese Berichte 29, 22, 326, 1907.

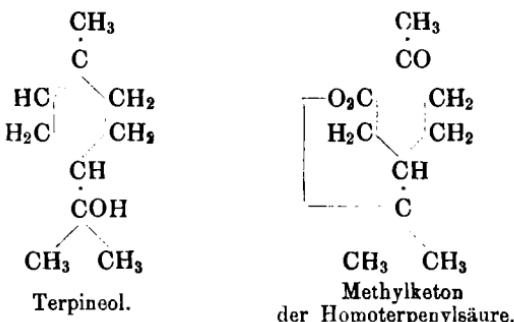
Die Pinenformel von Georg Wagner



enthält eine doppelte Bindung, einen Sechsring und einen dimethylirten Tetramethylenring, welchen ich »Picean« nennen will. Der Uebergang des Pinens in Terpineol und Terpin findet nach demselben Autor durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes in folgender Weise statt:



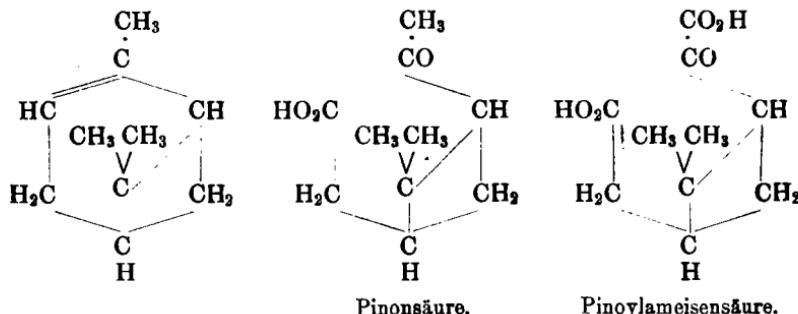
Oxydirt man das Terpineol, so entsteht nach Wallach durch Sprengung der doppelten Bindung und darauf folgende Lactonbildung das Methylketon der Homoterpenylsäure:



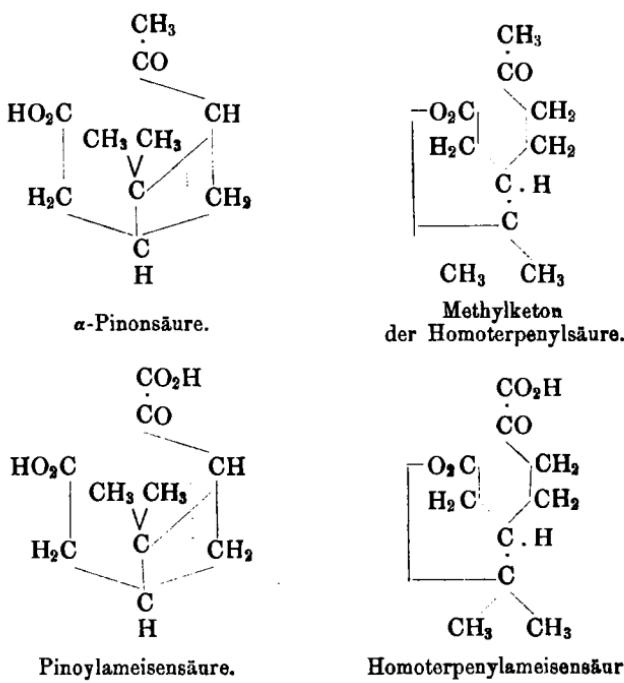
Pinen wird demnach durch hydrolytische Sprengung des Piceanringes und darauf folgende Oxydation in das Methylketon übergeführt. Da nun der umgekehrte Weg, Oxydation des Pinens und darauf folgende hydrolytische Sprengung, zu demselben Methylketon führt, so schliesse ich, dass der Piceanring in dem Oxydationsprodukt des Pinens — der α -Pinonsäure — derselbe ist wie im Pinen. Eine

weitere Bestätigung dieser Annahme finde ich in dem Umstände, dass die Pinoylameisensäure, welche zu der α -Pinonsäure in dem Verhältnisse steht wie eine α -Ketonsäure zu einem Methylketon, bei der hydrolytischen Sprengung eine Säure liefert, die ebenfalls zu dem Methylketon der Homoterpenylsäure in dem Verhältniss der zugehörigen α -Ketonsäure steht.

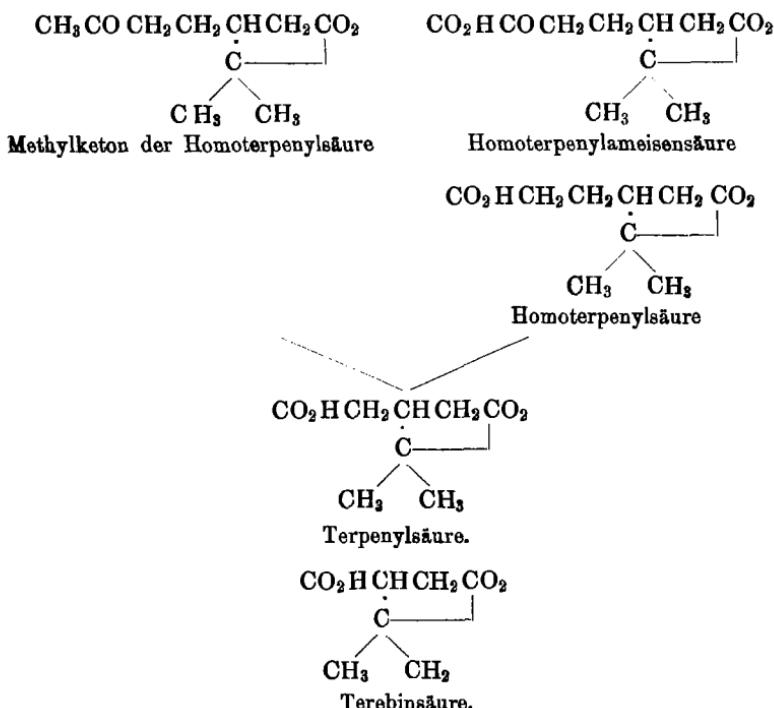
Oxydation des Pinens:



Hydrolyse der α -Pinonsäure und der Pinoylameisensäure:



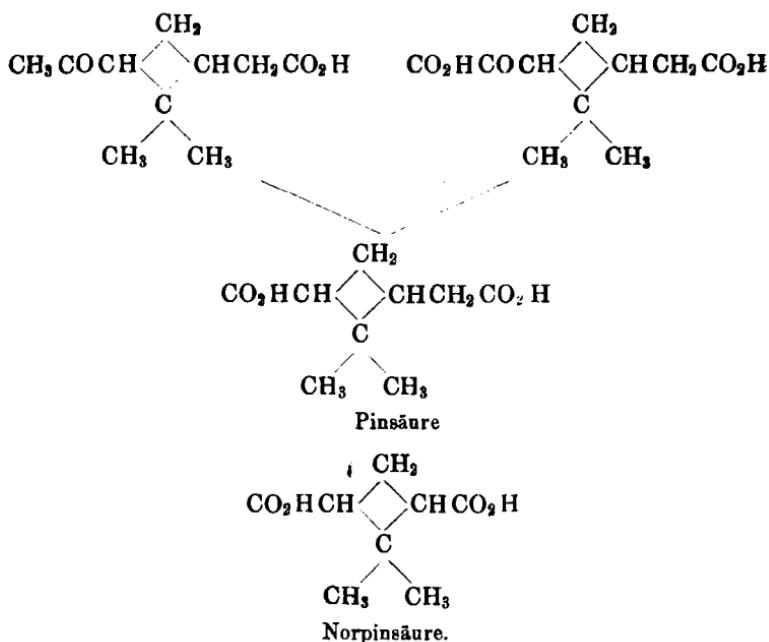
Nachdem jetzt bewiesen worden ist, dass die Oxydation des Terpineols zu derselben Substanz führt wie die Hydrolyse der α -Pinonsäure, nämlich zum Methylketon der Homoterpenylsäure, handelt es sich darum, nachzuweisen, dass dieser Substanz wirklich die angenommene Constitution zukommt. Ein systematischer Abbau des Methylketons ist nicht gelungen, Wallach¹⁾ sowie Mahla und Tiemann²⁾ haben nur Terpenylsäure und Terebinsäure erhalten können. Dagegen gestattet die Homoterpenylameisensäure die Lösung eines Kohlenstoffatoms nach dem andern:



Aus dem oben Gesagten ergiebt sich, dass der Piceanring in der α -Pinonsäure und der Pinoylameisensäure derselbe ist wie der im Pinen, und es handelt sich deshalb jetzt darum, die Natur dieses Ringes festzustellen. Es kann dies durch Isolirung desselben oder durch Darstellung einer möglichst einfachen Verbindung geschehen. Letzteres wurde durch Abbau der Pinonsäure und der Pinoylameisensäure bewerkstelligt:

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 118.

²⁾ Diese Berichte 29, 935, 2621.



Die Norpinsäure besitzt die Formel



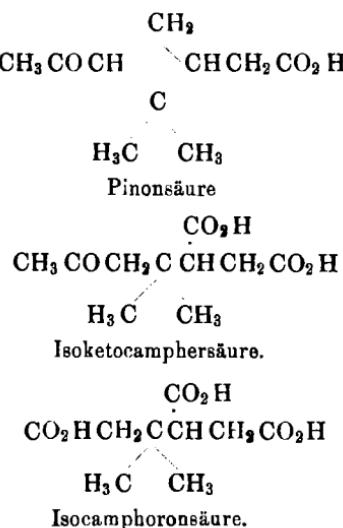
Sie enthält nicht eine doppelte Bindung, da sie enorm beständig ist, und es ist daher das Vorhandensein eines gesättigten Ringes in derselben anzunehmen, und zwar des Piceanringes, da kein Grund zu einer Umlagerung vorliegt.

Oxydationssprengung des Piceanringes.

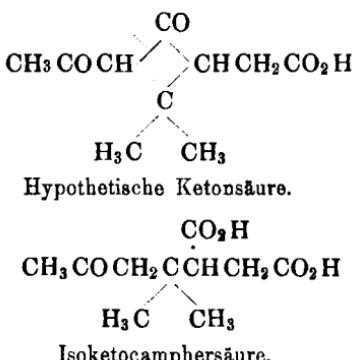
Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der rohen Pinonsäure mit Chromsäuregemisch die Isooxycamphersäure von Thiel, welche sie Isoketocamphersäure genannt haben, und die Isocamphoronsäure dargestellt. Der Gehalt dieser beiden Säuren an Wasserstoff beweist, dass in ihnen kein Ring mehr vorhanden ist. Da das lange Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Umlagerung möglich erscheinen lässt, war es erwünscht, dass bei der Pinoylameisensäure eine analog verlaufende Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung — also unter Bedingungen, die eine Umlagerung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen — bewerkstelligt werden konnte.

Tiemann und Semmler haben durch Oxydation der Pinonsäure eine zweibasische Ketonsäure — die Isoketocamphersäure — erhalten, welche durch Brom und Alkalilauge unter Abspaltung einer

Methylgruppe in die dreibasische Isocamphoronsäure übergeht. Unter Zugrundelegung meiner Pinonsäureformel lässt sich diese Reaction folgendermaassen formuliren:

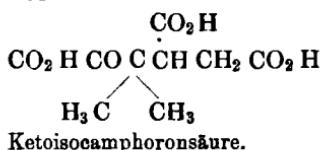
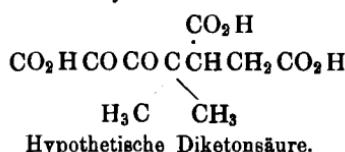
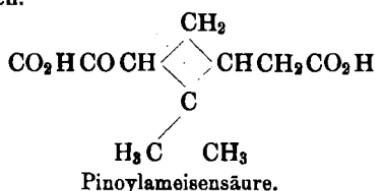


Man könnte gegen diese Erklärung einwenden, dass bei einer Oxydationssprengung des Ringes an der bezeichneten Stelle der Pinonsäure beide von einander sich trennende Kohlenstoffatome oxydiert werden müssten. Es verliert indessen der Umstand, dass das eine dieser Atome in die Methylengruppe übergeht, alles Auffallende, wenn man annimmt, dass der Oxydation des einen Atoms zu einer Ketongruppe eine Hydrolyse des Ringes folgt:

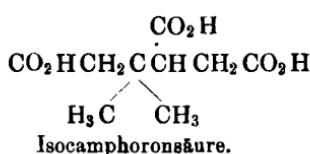
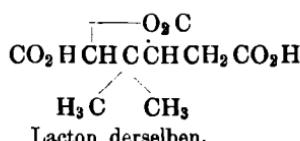
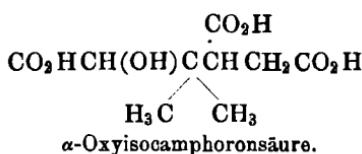


Bei der Oxydationssprengung der Pinoylameisensäure mittels Chlornatron muss man annehmen, dass die Sprengung unter gleichzeitiger Oxydation der beiden Kohlenstoffatome stattfindet. Dass

dann die so entstandene α - β -Diketonsäure eine Kohlensäure verliert, kann nicht auffallen.



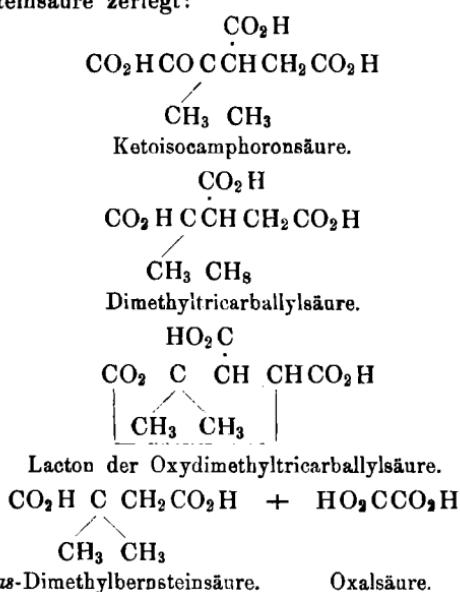
Diese Ketoisocamphoronsäure ist eine α -Ketonsäure der Isocamphoronsäure, sie geht durch Reduction mittels Natriumamalgam in das Lacton einer α -Oxyisocamphoronsäure über, welche bei der Behandlung mit Jodwasserstoff so gut wie quantitativ Isocamphoronsäure liefert:



Es ist somit bewiesen, dass die Oxydationssprengung bei Behandlung der Pinonsäure mit Chromsäuregemisch einerseits, und andererseits der Pinoylameisensäure mit Chlornatron in demselben Sinne verläuft.

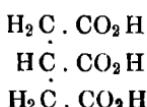
Die Ketoisocamphoronsäure reagiert als α -Ketonsäure mit Bleisuperoxyd und liefert dabei die von Tiemann und Semmler bei

der Oxydation der Pinonsäure mit Permanganat erhaltene Dimethyltricarballylsäure. Da es für die Formulirung der Pinonsäure und ihrer Derivate von fundamentaler Wichtigkeit ist, die Constitution dieses Abbauproductes zu kennen, wurde die Dimethyltricarballylsäure weiter abgebaut in der Hoffnung, zur asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen. Dieses Ziel wurde in folgender Weise erreicht. Behandelt man die Säure nach der Volhard'schen Methode mit Brom, so entsteht eine Lactonsäure, welche einer α -Oxydimethyltricarballylsäure entspricht. Da die Lactone mit Bleisuperoxyd nicht oder nur sehr unvollkommen reagiren, wurde die Substanz mit Kali geschmolzen und auf diese Weise in Oxalsäure und asymmetrische Dimethylbernsteinsäure zerlegt:



Durch diesen Befund ist die Formel der Dimethyltricarballylsäure vollständig festgestellt, vorausgesetzt, dass die Säure kein Derivat der Malonsäure ist. Um dies zu ermitteln, wurde dieselbe nach dem Vorgange von W. H. Perkin jun. mit Wasser auf 230^0 erhitzt. Es trat keine Zersetzung ein, und es ist damit die Malonsäuregruppe ausgeschlossen.

Dass die Säure nicht anders constituitirt sein kann, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Eine dreibasische Säure, welche sechs Kohlenstoffatome und keine Malonsäuregruppe enthält, kann nur folgendermaassen formulirt werden:



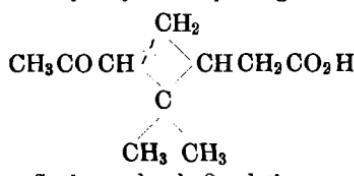
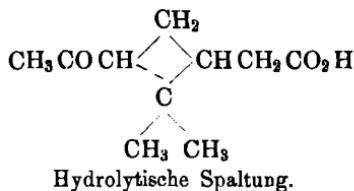
In eine solche Säure können ferner zwei Methylgruppen nur an den beiden Endkohlenstoffatomen eingesetzt werden. Da dieselben gleichberechtigt sind, giebt es nur eine solche Säure.

Ueberblickt man die Gesamtheit der erhaltenen Resultate, so ergiebt sich, dass die Wagner'sche Pinenformel gestattet, die Formeln dieser zahlreichen Derivate in der einfachsten Weise abzuleiten ohne auch nur ein einziges Mal zu der Annahme einer aussergewöhnlichen Reaction oder einer Umlagerung seine Zuflucht nehmen zu müssen. Man könnte sich hiermit als Beweis für die Richtigkeit der Pinenformel begnügen, indessen möchte ich den Einwendungen des Hrn. Tiemann gegenüber doch noch Folgendes zur Erläuterung der obigen Auseinandersetzung bemerken.

Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes.

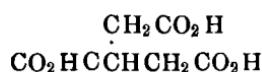
Der Tetramethylenring ist im Pinen, in der Pinonsäure und in der Pinoylameisensäure von nahezu gleicher Unbeständigkeit und wird bei allen drei Substanzen durch verdünnte Säuren in dem gleichen Sinne hydrolytisch gesprengt. Es kann also kein Zweifel über die Identität desselben in den drei Verbindungen walten. Dagegen zeigt die Pinsäure, welche keine Carbonylgruppe enthält, eine ganz aussergewöhnliche Beständigkeit. Hr. Tiemann meint nun, dieses Beständigwerden des Ringes müsse einer Umlagerung desselben zugeschrieben werden. Ich halte diese Annahme für unberechtigt, weil die Bildung der Pinsäure unter den verschiedensten Bedingungen — alkalisches Bromnatron, Salpetersäure, Bleisuperoxyd — erfolgt, und glaube, dass die Beständigkeit des Tetramethylenringes in der Pinosäure und der Norpinsäure dem Einfluss der Carboxylgruppe zuzuschreiben ist, entsprechend den Beobachtungen von E. Buchner bei den Carbonsäuren des Trimethylens. Ein mit Carboxylen verbundener nicht sprengbarer Ring müsste demnach sprengbar werden, wenn man aus der Carboxylgruppe die Methylketon- oder die α -Ketonsäure-Gruppe herstellt. Mit andern Worten: wenn es gelänge, die Pinsäure an der richtigen Stelle in das Monomethylketon zu verwandeln, so würde diese Substanz mit der Pinonsäure identisch sein, und der Tetramethylenring würde seine Sprengbarkeit wieder erlangen. Dieser die Sprengbarkeit bewirkende Einfluss der Carbonylgruppe wird sich voraussichtlich in erster Linie auf dasjenige Kohlenstoffatom des Tetramethylenringes erstrecken, welches direct mit der Carbonylgruppe in Verbindung steht, und so erklärt sich, dass der Ring in der Pinonsäure stets an dieser Stelle gesprengt wird. Und zwar geschieht dies bei der Hydrolyse auf der entgegengesetzten Seite wie bei der Oxydation, weil die Hydrolyse am leichtesten an einem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom stattfindet, während die Oxydation begreiflicherweise

die Methylengruppe vorziehen wird. So erklären sich also diese beiden verschiedenen Sprengungsarten der Pinonsäure auf das Einfachste, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



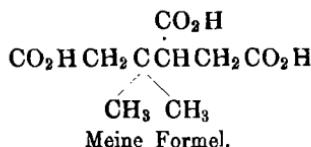
Die Constitution der Isocamphoronsäure.

Hr. Tiemann¹⁾ hat ganz vor Kurzem durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aus Isocamphoronsäure Terpenylsäure erhalten und schliesst daraus, dass meine Formel der Isocamphoronsäure unrichtig ist.



$\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$

Tiemann's Formel.



Das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ist aber eine so gewaltsame Reaction, dass man meines Erachtens auf das Ergebniss eines solchen Versuches keinen besonderen Werth legen kann.

Discussion der Formel der Norpinsäure.

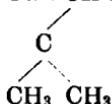
Wie man von einer Formel des Pinens zu einer bestimmten Formel der Norpinsäure gelangt, so kann man auch umgekehrt von irgend einer Formel der Norpinsäure ausgehend untersuchen, ob dieselbe zu einer Pinenformel führt, welche in einfacher Weise die Bildung von Terpineol und Terpin erklärt. Daneben muss diese Formel wegen der Entstehung eines Terebinsäurederivates und der

¹⁾ Diese Berichte 29, 2612.

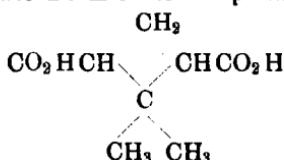
Isocamphoronsäure die Bildung einer Isopropylgruppe und einer dreibasischen zwei Methyl an einem Kohlenstoffatom enthaltenden Säure verständlich machen, das heisst sie muss drei Bedingungen genügen.

Betrachtet man nun die Formel der Norpinsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, so ergiebt sich zunächst, dass die Gruppe C_6H_{10} wegen der darin enthaltenen zwei Methylgruppen weder ein Sechs- noch ein Fünfring sein kann, man hat nur die Wahl zwischen einem Vier- und einem Dreiring. Hiernach sind nur sechs Formeln möglich, wie man sich leicht überzeugen kann, und zwar zwei mit dem Piceanring und vier mit einem Trimethylenring.

Ausser der als richtig angenommenen Formel gibt aber nur folgende ein Pinen, das in Terpin überführbar ist:



Eine dieser Formel entsprechende Säure kann aber nicht durch Oxydation in eine dreibasische Säure verwandelt werden, folglich ist nur die oben aufgestellte Formel der Norpinsäure



brauchbar.

Experimenteller Theil. Pinonsäure.

Tiemann und Semmler haben in ihrer ersten Mittheilung¹⁾ über die Pinonsäure dieselbe als eine ölige Säure beschrieben, welche zwei Oxime vom Schmelzpunkt 125° und 160° liefert. In einer späteren Mittheilung²⁾ haben sie, nachdem die krystallisirende α -Pinonsäure von mir entdeckt war, dieselbe Säure in ihrer ölichen Säure aufgefunden. Sie schreiben derselben eine schwache Drehung nach rechts zu und sind der Ansicht, dass die ölige Säure ein Gemisch der α -Pinonsäure mit einer stärker nach rechts drehenden ölichen isomeren Säure ist.

Was die Oxime dieser Säuren betrifft, so haben sie in der ersten Mittheilung angegeben, dass die ursprüngliche ölige Säure zwei vom Schmelzpunkt 125° und 160° giebt. In der zweiten Mittheilung bestätigen sie meine Angabe, dass das Oxim der α -Pinonsäure bei 150°

¹⁾ Diese Berichte 28, 1344.

²⁾ Diese Berichte 29, 529.

schmilzt, und fügen hinzu, dass der Schmelzpunkt der Oxime aus der stärker rechts drehenden Säure zwischen 125° und 162° schwankt. Ich kann die Richtigkeit dieser Beobachtungen nur zum Theil bestätigen. Zunächst habe ich schon früher gefunden¹⁾, dass die α -Pinonsäure auch aus inaktivem Pinen entsteht und demgemäß inaktiv ist. Zum Ueberfluss wurde jetzt noch constatirt, dass die aus activem Pinen entstandene Säure in einer 9.3 prozentigen Chloroformlösung im 1 dm-Rohr ebenfalls optisch inaktiv ist²⁾. Gefunden wurde eine Drehung von 1.5' nach rechts. Ebenso war auch das Oxim inaktiv, gefunden wurde in 9 prozentiger Methylalkohollösung eine Drehung von 0.3' nach links.

Dagegen konnten aus den Mutterlaugen zwei optisch active Oxime isolirt werden.

Die nach dem Auskristallisiren der α -Pinonsäure zurückbleibende sirupförmige Mutterlauge wurde mittels Kaliumbisulfit auf Pinoylameisensäure verarbeitet und der zum Waschen der festen Sulfitverbindung benutzte Aether verdunstet. Nach Entfernung der aus diesem Extract auskristallisirenden α -Pinonsäure wurde der ölig bleibende Theil im Vacuum destillirt, und die niedriger bei 210—220° unter 50 mm Druck siedende Hälfte mit salzaurem Hydroxylamin, Kaliumacetat und Essigsäure behandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle konnten durch Metbylalkohol in zwei Oxime zerlegt werden, die als β - und γ -Oxime beschrieben sind.

β -Pinonsäureoxim.

Durch Ausläugen des Rohproduktes mit Methylalkohol und mehrfaches Umkristallisiren des gelösten Theils aus demselben Lösungsmittel erhielt man grosse rechteckige Tafeln vom Schmp. 128°, die in Aether und Wasser ziemlich schwer, in andern Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel C₁₀H₁₇NO₃:

Ber. Procente: C 60.30, H 8.54.

Gef. » » 60.32, » 8.74.

Titration: 0.0783 g brauchten zur Neutralisation 3.95 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, ber. 3.93 ccm.

Die Substanz dreht die Polarisationsebene ziemlich stark nach rechts. Eine 8.2 pCt. Oxim enthaltende Aetherlösung drehte im 1 dm-Rohr 2° 18' nach rechts. Dieses Oxim ist offenbar identisch mit dem von Tiemann und Semmler erhaltenen, von dem sie den Schmp. 125° angeben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 26.

²⁾ Die Pinoylameisensäure drehte in 22.3 prozentiger Aetherlösung im 1 dm-Rohr 14.5' na rechts.

γ -Pinonsäureoxim.

Das nach dem Waschen mit Methylalkohol zurückbleibende Krystallpulver wurde durch Umkrystallisiren aus Essigsäure gereinigt. Es stellte dann ein Pulver von mikroskopischen Krystallen dar, die nach Hrn. Villiger's Beobachtung heimorphe Ausbildung zeigen. Der Schmp. liegt bei 190—191°. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist viel geringer als die des β -Oxims, am grössten in Eisessig, Aceton und Alkohol.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{17}NO_3$:

Ber. Procente C 60.30, H 8.54.

Gef. » » 60.36, » 8.78.

Titration: 0.1118 g brauchten 5.80 ccm $1/10$ Normalkalilauge, ber. 5.62 ccm. Die Substanz dreht die Polarisationsebene ungefähr gleich stark nach links wie das β -Oxim nach rechts. Dieselben können aber wegen ihrer ganz verschiedenen Eigenschaften nicht blos optische Antipoden sein. Eine 2.8 pCt. Oxim enthaltende methylalkoholische Lösung drehte im 1 dm-Rohr 47.5' nach links. Tiemann und Semmler haben dieses Oxim nicht im reinen Zustande isolirt.

Die Ausbeute von α -Pinonsäure betrug 20—25 pCt. des angewandten Pinens, an β - und γ -Oxim jedoch nur 1—2 pCt. Eine weitere Untersuchung dieser beiden Substanzen wurde unterlassen, weil die HHrn. Tiemann und Semmler damit beschäftigt sind.

Zum Schluss bemerke ich, dass aus dem sauren Theil der Oxydationsproducte des Pinens folgende Substanzen von mir isolirt worden sind: α -Pinonsäure, β - und γ -Pinonsäureoxim, Pinoylameisensäure und die Norpinsäure von Villiger. In der Mutterlauge der Pinoylameisensäure befindet sich ferner noch eine Substanz, welche beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd in wässriger Lösung Kohlensäure und Norpinsäure giebt, die also die Constitution einer Norpinoylameisensäure haben muss. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Darstellung einer festen Kaliumbisulfitverbindung und eines krystallinischen Silbersalzes, welches sich entsprechend dem Verhalten der Pinoylameisensäure bildet, wenn man die Säure mit Silbernitrat ohne Zusatz von Ammoniak zusammenbringt. Die Pinononsäure, das Methylketon der Norpinsäure, welches G. Wagner bei der Oxydation des Pinens mit 1 procentiger Permanganatlösung erhalten hat, wurde nicht aufgefunden.

Unter den neutralen Oxydationsproducten des Pinens wurde noch eine schön krystallisierte Substanz von lactonartigem Verhalten aufgefunden, welche ich Pinarin nennen will. Näher untersucht habe ich dieselbe nicht, da Hr. G. Wagner mit der Bearbeitung der neutralen Oxydationsproducte des Pinens beschäftigt ist.

Pinarin.

Die Fraction der neutralen Oxydationsproducte des Pinens, welche bei 150—180° unter 15 mm Druck übergeht, schied im Laufe der Zeit Krystalle ab, welche durch Absaugen auf Thon und Umkristallisation aus heissem Ligroin in Form langer, concentrisch verwachsener Nadeln erhalten wurden vom Schmp. 66—68°.

Die Analyse führte zu der Formel:

Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$.

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.91, » 8.03.

Die Titration ergab für ein Lacton etwas zu hohe Werthe: z. B. anstatt 7.40 ccm 8.45 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, ferner anstatt 5.97 ccm 7.96. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass auch die Analyse nicht ganz scharf stimmende Zahlen gegeben hat, kann die Formel des Pinarin nicht als sicher festgestellt betrachtet werden. Mit Phenylhydrazin reagirt dasselbe nicht. Es schmeckt schwach bitter, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in Ligroin schwerer löslich. Die Substanz ist indifferent gegen Permanganat, wird aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ungesättigt. Die Ausbeute betrug etwa 1 pCt. vom Pinen.

Versuche zum Abbau der Norpinsäure.

Wenn man bei der Bromirung der Norpinsäure verfährt, wie bei denjenigen der Pinsäure, das heißt die für den Eintritt eines Bromatoms berechnete Menge Brom nimmt, so bleibt ein grosser Theil der Säure unverändert. Bei einem Ueberschuss von Brom erhält man dementsprechend ein Product, welches nahezu zwei Atome Brom enthält. Dies Verhalten ist in Uebereinstimmung mit den Formeln der Pinsäure und der Norpinsäure; die unsymmetrisch gebaute Pinsäure liefert zunächst vorzugsweise Monobromderivat, während die symmetrische Norpinsäure von vornherein zweimal bromirt wird. Als die Säure nach dem S. 1908 beschriebenen Verfahren 12 Stunden auf dem Wasserbade mit einem grossen Ueberschuss von Brom behandelt, und das entstandene Product mit Wasser gekocht wurde, konnte mit Aether aus dem Wasser eine gebromte Säure extrahirt werden, welche zum Theil krystallisierte. Die Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche etwas unter dem Bromgehalt einer Dibromsäure liegen. Beim Kochen mit Barytwasser bildete sich eine bromfreie, in Tafeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Säure; beim Kochen mit Silberacetat in Wasser entstanden sehr schwer lösliche blättrige Krystalle, die sich beim Eindampfen mit Wasser in eine sehr leicht lösliche, nur sehr allmählich krystallisirende Substanz verwandelten. Aus alledem sieht man, dass der Abbau der äusserst beständigen Norpinsäure nach dem bei der Pinsäure befolgten Verfahren möglich ist, da die erwähnten

Substanzen unzweifelhaft Oxysäuren oder Lactonsäuren sind; indessen wurden diese Versuche wegen der Kostspieligkeit des Materials aufgegeben, als durch Behandlung der Pinoylameisensäure mit Chlornatron ein leichter zugänglicher Weg zum Abbau aufgefunden wurde.

Abbau der Homoterpenylsäure.

Die Pinoylameisensäure lagert sich beim Erwärmen mit Säuren in eine Lactonsäure um, welche als Homoterpenylameisensäure bezeichnet wurde, weil sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd unter Kohlensäure-Abspaltung in eine Säure von der Zusammensetzung der Homoterpenylsäure überging (S. 1916). Es war nun noch der Beweis beizubringen, dass letztere wirklich ein Homologes der Terpenylsäure ist. Dies gelang durch Oxydation mit roher Salpetersäure, indem sie dabei Terpenylsäure sowie etwas Terebinsäure lieferte.

Da vorher nachgewiesen war, dass Homoterpenylameisensäure bei der Behandlung mit Salpetersäure Homoterpenylsäure liefert, wurde erstere direct mit conc. roher Salpetersäure 3—4 Stunden bis zum schwachen Sieden erwärmt. Nach dem Verjagen der Salpetersäure auf dem Wasserbade wurde die gebildete Oxalsäure durch Behandlung mit Kalkmilch entfernt, und das wieder isolirte Säuregemisch nach der Tiemann'schen¹⁾ Methode durch Behandlung mit Chloroform und Aether in Terpenylsäure und Terebinsäure zerlegt. Die Terpenylsäure wurde charakterisiert durch den Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure 56—59°, der getrockneten Säure 88—90° und durch das in kleinen Täfelchen krystallisirende Barytsalz der Diaterpenylsäure. Die Terebinsäure zeigte den Schmelzpunkt 172—175° und die dieser Säure zukommende Krystallform: würfelförmige Prismen.

Reduction der Pinoylameisensäure.

Die Pinoylameisensäure wurde in Soda gelöst und mit Natriumamalgam behandelt, bis eine Probe nicht mehr die Ketonreaction gab. Die durch Ausäthern der angesäuerten Lösung isolirte Säure wurde durch Umkristallisiren aus wenig Wasser gereinigt. Sie zeigte die Zusammensetzung einer Oxyhomopinsäure $C_{10}H_{16}O_5$:

Ber. Procente: C 55.56, H 7.41.

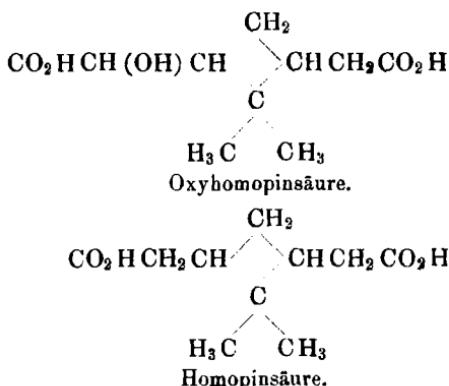
Gef. » » 55.35, » 7.74.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130—133°. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus langsam in rhombischen, zu Warzen verwachsenen Blättchen. Sie ist auch in Aether leicht, in Chloroform dagegen schwerer löslich.

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Einkochen als klein-krystallinisches Pulver ab. Mit Kupfer-

¹⁾ Tiemann und Mahla, diese Berichte 29, 928.

acetat entsteht beim Kochen eine hellblaue pulvrig Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mit Bleisuperoxyd reagirt die Säure unter Kohlensäureentwicklung und Bildung einer Aldehydsäure. Die Säure ist in der Absicht dargestellt worden, um durch Reduction mit Jodwasserstoff aus derselben eine symmetrische Homopinsäure darzustellen:



Es gelang dies aber nicht, da zum grössten Theil Harz und Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Daneben entstand nur wenig von einer krystallisierten Säure, die nicht näher untersucht wurde.

α -Ketoisocamphoronsäure (Dimethyltricarballoylameisensäure).

Bromnatron und Chlornatron wirken auf die Pinoylameisensäure ohne Bildung von Bromoform oder Chloroform oxydirend ein. Unter gewissen Bedingungen entsteht dabei die krystallisierte α -Ketoisocamphoronsäure. Die beste Ausbeute wurde folgendermaassen erhalten: Pinoylameisensäure wurde in Portionen von 5—10 g in der 20fachen Menge Natronlauge vom spec. Gew. 1.23 gelöst, und hierzu eine Auflösung von Chlornatron gegossen, die 5 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprach. Diese Lösung wurde durch Einleiten von Chlor in 10 prozentige Natronlauge unter Eiskühlung bis zum Auftreten von freiem Chlor dargestellt. Die anzuwendende Menge muss durch Titration ermittelt werden. Das Gemisch wurde darauf schnell durch warmes Wasser auf 25° erwärmt, die Temperatur steigt dann rasch auf 35° und muss durch Abkühlen auf dieser Höhe erhalten werden. Nach mehrstündigem Stehen wurde zur Zerstörung einer kleinen Menge von Chlornatron Bisulfit zugesetzt, angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Essigäther extrahiert. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterblieb eine grossenteils krystallinische Masse, die durch Waschen mit Aether, Trocknen auf Thon und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Die Gesamtausbeute an Krystallen betrug im besten Fall 55 pCt.

Die Analyse führte zu der Formel C₉H₁₂O₇.

Ber. Procente: C 46.55, H 5.17.

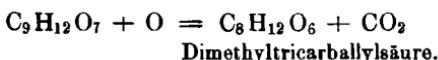
Gef. » » 46.56, » 5.38.

Titration: 0.1153 g erforderten in alkoholischer Lösung im Kältemisch bis zur beginnenden Röthung 13.55 ccm, bis zur völligen Röthung 14.25 ccm, ber. für eine dreibasische Säure 14.91 ccm. Aus der zweibasischen Pinoylameisensäure ist daher eine dreibasische Säure entstanden.

Die Säure schmilzt bei 186—187° unter Gasentwickelung und gibt ein syrupförmiges Anhydrid, welches beim Kochen mit Wasser die Säure regenerirt. Sie krystallisiert aus Wasser in sechs- und achtseitigen Tafeln und Blättern, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, schwer löslich in Essigäther und fast unlöslich in Aether und Chloroform. Das Silbersalz, aus dem Ammonsalz nach dem Wegkochen des Ammoniaks dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Pulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann. Es enthält nur 2 Atome Silber. Die Formel C₉H₁₀Ag₂O₇ verlangt Procente Ag 48.43; gef. 48.63.

Mit Kupferacetat entsteht keine Fällung, beim Kochen bildet sich aber Kupferoxydul. Dasselbe tritt ein beim Kochen mit Fehlingscher Lösung, in der Kälte ist sie aber sogar gegen Permanganat beständig. Mit Phenylhydrazin wurde auffallender Weise keine Reaction erhalten, obgleich das Verhalten gegen Bleisuperoxyd den unzweideutigen Beweis liefert, dass die Säure eine α -Ketonsäure ist. Kocht man nämlich die wässrige Lösung mit Bleisuperoxyd und etwas Essigsäure, so bildet sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Dimethyltricarballylsäure von Tiemann und Semmler¹⁾.

Da die Richtigkeit der von diesen Autoren für diese Säure aufgestellten Formel weiter unten bewiesen wird, so kann der Zusammenhang der drei Säuren — Pinoylameisensäure, Ketoisocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure — durch folgende Formeln dargestellt werden:



In Bezug auf die Constitutionsformeln dieser Säuren verweise ich auf den theoretischen Theil.

Wie brauchbar übrigens das Bleisuperoxyd zum Nachweis und zum Abbau einer α -Ketonsäure ist, geht daraus hervor, dass die

¹⁾ Diese Berichte 28, 1344.

Ketoisocamphoronsäure stundenlang mit rauchender Salpetersäure gekocht werden kann, ohne dass eine Oxydation eintritt.

Dimethyltricarballylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt es sich, die wässrige Lösung der Ketoisocamphoronsäure mit Bleisuperoxyd und soviel Essigsäure, dass sich kein Bleisalz ausscheidet, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung zu erwärmen, dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Blei mit Schwefelsäure auszufällen, und die durch Eindampfen von der Essigsäure befreite Masse im Vaccuum zu destilliren.

Es geht dabei ein Syrup über, der rasch zu Krystallen erstarrt, welche aus Essigäther umkristallisiert werden. Dieser Körper ist die schon von Tiemann und Semmler beschriebene Anhydrodimethyltricarballylsäure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5$.

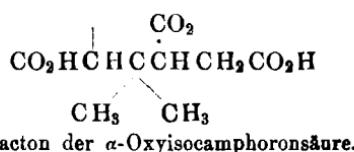
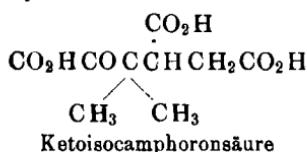
Analyse: Ber. Procente: C 51.61, H 5.38.

Gef. » » 51.41, » 5.51.

Die Anhydrosäure krystallisiert in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 145—146° (Tiemann 142.5°). Durch Kochen mit Wasser entsteht daraus die in Wasser leicht lösliche Dimethyltricarballylsäure, welche in Warzen von dünnen, mikroskopischen Prismen krystallisiert vom Schmp. 149—151° (Tiemann 144°). Sie hatte alle von Tiemann und Semmler angegebenen Eigenschaften. Die ganz reine Säure scheint übrigens einen noch höheren Schmelzpunkt, nämlich 156—157°, zu besitzen, welcher bei einer Probe, die mit Wasser auf 230° erhitzt worden war, beobachtet wurde. Diese Säure krystallisierte sehr viel schöner, gab aber beim Erhitzen eine Anhydrosäure von demselben Schmelzpunkt, wie der früher beobachtete, sodass die Wirkung des Erhitzens mit Wasser sich wahrscheinlich nur auf die Zerstörung von Verunreinigungen erstreckt hat.

Lacton der α -Oxyisocamphoronsäure.

In Uebereinstimmung mit der Annahme, dass das Oxydationsproduct der Pinoylameisensäure eine Ketonsäure ist, lässt es sich durch Natriumamalgam reduciren. Es entsteht dabei aber nicht eine α -Oxysäure, sondern das Lacton derselben:



3 g Ketonsäure wurden in 30 g Wasser und der nötigen Menge Soda gelöst und unter Eiskühlung mit einem Ueberschuss an Natriumamalgam reducirt. Das Amalgam zerfloss rasch, zum Schluss wurde

noch auf dem Wasserbade bis zur starken Wasserstoffentwickelung erwärmt. Die mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Ammonsulfat gesättigte Flüssigkeit gab an Aether eine krystallinische Substanz ab, welche aus Wasser umkristallisiert wurde. Es wurden so dicke, grosse Prismen erhalten, welche Krystallwasser enthalten, das ziemlich schwer entweicht. Die Krystalle beginnen bei 160° zu sintern, werden bei steigender Temperatur wieder fest und schmelzen dann bei $185-186^{\circ}$. Trocknet man die Substanz bei 120° bis zur Gewichtsconstanz, so schmilzt sie scharf bei 186° . Die Analyse der wasserhaltigen Substanz führt zu der Formel $C_9H_{12}O_6 + H_2O$.

Wasserbestimmung: ber. 7.69, gef. 6.10.

Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure stimmt zu der Formel $C_9H_{12}O_6$:

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 5.56.
Gef. » » 49.78, 49.89, » 5.89, 5.65.

Titration: 0.1454 g brauchten in der Kälte 13.50 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, in der Wärme 21.05 ccm. Ber. für die zweibasische Säure 13.46 ccm, für die dreibasische 20.19 ccm.

Die Lactonsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem löslich. Schwer in Aether und Essigäther, unlöslich in Chloroform und Benzol. Sie reagirt nicht mit Bleisuperoxyd. Das Ammonsalz giebt mit Silbernitrat in der Kälte und in der Wärme amorphe Flocken, mit Chlorcalcium beim Einkochen keine Ausscheidung, mit Chlorbaryum einen schwer löslichen, aus dünnen Prismen bestehenden Niederschlag. Die Lactonsäure selbst giebt beim Kochen mit Kupferacetat ein hellblaues Pulver von erstarrten Tropfen, die sich in der Kälte wieder lösen.

Ueberführung der Lactonsäure in Isocamphoronsäure.

Erhitzt man die Lactonsäure mit 20 Th. destillirter Jodwasserstoffsäure 4 Stunden auf 170° , so wird dieselbe so gut wie quantitativ in Isocamphoronsäure übergeführt. Dass die Reaction so glatt verläuft, ist auffallend, da bei der Reduction der Lactonsäuren aus der Terebinsäurerreihe stets viel Harz und Kohlenwasserstoff gebildet wird, es wird daher dieser Umstand wohl der secundären Stellung des Hydroxyls zuzuschreiben sein.

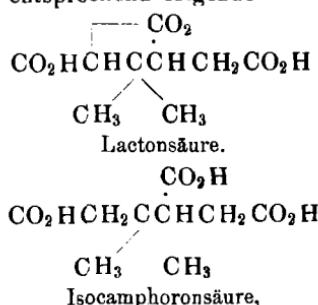
Als der Inhalt der Röhren bis zur vollständigen Vertreibung des Jodwasserstoffs und des Jods auf dem Wasserbade erhitzt wurde, hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die beim Umkristallisiren aus einer Mischung von Essigäther und Chloroform rhombische Blätter vom Schmelzpunkt $165-167^{\circ}$ lieferte, die in allen Stücken mit der nach Tiemann durch Oxydation der Pinonsäure dargestellten Säure übereinstimmten.

Die Analyse stimmte zur Formel C₉H₁₄O₆:

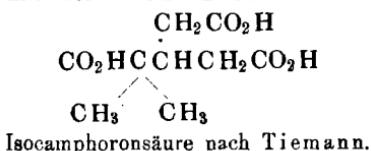
Analyse: Ber. Procente: C 49.54, H 6.42.
Gef. » • 49.31, » 6.64.

Titration: 0.1612 g erforderten 22.25 ccm 1/10 Normalkalilauge in der Kälte, ber. für eine dreibasische Säure 22.18 ccm.

Die Formel der Isocamphoronsäure ist demnach ihrer Entstehung aus der Lactonreihe entsprechend folgende:



und stimmt nicht mit der Bredt-Tiemann'schen Formel überein



Abbau der Dimethyltricarballylsäure.

Lactonsäure der α -Oxydimethyltricarballylsäure.

Zum Abbau der äusserst beständigen Dimethyltricarballylsäure wurde derselbe Weg eingeschlagen, der bei der Pinsäure zum Ziel geführt hat. Zur Bromirung der Säure wurden 4.4 g derselben mit 7.1 g Phosphortribromid und 13.2 g Brom 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung erhitzt. Das überschüssige Brom wurde darauf durch einen Kohlensäurestrom verjagt, und das flüssige Product in siedendes Wasser eingetropft. Die noch einige Minuten im Sieden erhaltene Flüssigkeit gab nach dem Abkühlen und Sättigen mit Ammoniumsulfat an Essigäther eine krystallinische Substanz ab, die nur Spuren von Brom enthielt. Zur Reinigung wurde dieselbe durch Erwärmen mit Ammoniak und Chlorcalcium in das Kalksalz übergeführt. Dabei schied sich etwa 90 pCt. von der angewandten Säure in Form von rhombischen oder 6-seitigen, seidenglänzenden Blättern ab, während die Mutterlauge nach dem Eindampfen ein leichter lösliches, in Nadeln krytallisirendes Kalksalz lieferte. Da das letztere eine nicht gut krytallisirende Säure gab und überhaupt nur in geringer Menge entstanden war, wurde es nicht weiter untersucht.

Das schwer lösliche Kalksalz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die Säure mit Essigäther extrahirt. Beim Umkristallisiren derselben

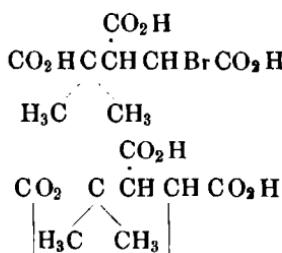
aus wenig Wasser wurden ungewöhnlich grosse, sehr flächenreiche Krystalle vom Aussehen des Kandiszucker erhalten.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_{10}O_6$.

Ber. Procente: C 47.52, H 4.95.

Gef. » » 47.42, » 5.27.

Titration: 0.1081 g erforderten in der Kälte 10.7 ccm, in der Siedehitze 14.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge; ber. für eine 2-basische Lactonsäure 10.7 und 16.05 ccm. Die Säure ist demnach eine Lacton-säure, welche aus einem α -Monobromderivat entstanden ist:



Das oben beschriebene Kalksalz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_8H_8CaO_6 + 3H_2O$ stimmen. Beim Trocknen bei 125° bis zur Gewichtsconstanz wurden 12.95 pCt. Wasser abgegeben, ber. für 2 Mol. Wasser 12.24 pCt. Bei 150° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde ein Gewichtsverlust von 18.45 pCt. gefunden, ber. für 3 Mol. Wasser 18.37 pCt. Die bei 125° getrocknete Substanz gab bei der Kalkbestimmung 15.57 pCt. Calcium, ber. für $C_8H_8CaO_6 + H_2O$ 15.50 pCt. Calcium.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich, schwer in Aether, sehr schwer in Chloroform, etwas leichter in Essigäther. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, wahrscheinlich wegen Anhydridbildung. Bei langsamem Erhitzen wurde er bei 196° gefunden, bei schnellem bei 207° unter starker Gasentwickelung. Das Baryumsalz verhielt sich wie das Calciumsalz, das Silbersalz ist noch schwerer löslich wie das Calciumsalz, und bildet kurze concentrisch gruppirte Nadeln. Mit Kupferacetat giebt die Säure keine Fällung.

Obgleich diese Lactonsäure sich von einer α -Oxysäure ableitet, reagirt sie mit Bleisuperoxyd nicht, ebenso wie die Lactonsäure aus Ketoisocamphoronsäure und die Camphansäure. Auch gegen andere Oxydationsmittel zeigt sie eine bemerkenswerthe Beständigkeit, etwa so wie die Terebinsäure. So kann man z. B. rauchende Salpetersäure davon abdestilliren, ohne dass die geringste Veränderung zu bemerken wäre. Dagegen wird sie beim Schmelzen mit Kali leicht und ohne jede Spur von Verharzung zersetzt.

1 g Säure wurde mit 5 g Kali und einigen Tropfen Wasser im Silbertiegel erhitzt bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die mit Salzsäure versetzte Masse wurde zur Trockne eingedampft, wobei

sich etwas Essigsäure verflüchtigte. Der Trockenrückstand wurde mit Aether extrahirt und das Extract durch Behandlung mit Kalkmilch von der reichlich gebildeten Oxalsäure befreit. Das Filtrat vom Calciumoxalat hinterliess beim Eindampfen ein in Prismen von rechtwinkligen Umrissen krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem die Säure durch Anröhren mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether isolirt werden konnte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt bei $139-141^{\circ}$, krystallisiert in schießen Prismen und zeigte sich bei der Vergleichung vollständig identisch mit der α -Dimethylbernsteinsäure. Namentlich stimmte das Verhalten des Calciumsalzes und des Bleisalzes vollständig überein. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, dass die Dimethyltricarballylsäure, und demnach auch die Isocamphoronsäure und die Isoketocampher-säure zwei Methylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, woraus folgt, dass dasselbe für die Pinsäurerreihe gilt.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Villiger für die treffliche Unterstützung bei der Ausführung dieser umfangreichen Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

527. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Zwanzigste vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie
der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 3. December.)

Adolf Baeyer und Wladimir Ipatiew: Ueber die Caronsäure.

Das Caron entsteht aus dem Hydrobromidhydrocarvon durch Bromwasserstoffabspaltung. Wenn man nun annimmt, dass das Brom in der ersteren Substanz in der Stellung 8 steht, so lässt sich, unter der Voraussetzung, dass bei der Caronbildung keine Umlagerung eintritt, beweisen, dass im Caron ein Trimethylenring enthalten sein muss. Zunächst hat Baeyer gezeigt, dass das tertiäre Wasserstoffatom in 1 wegen der Bildung einer tertiären Bisnitrosoverbindung im Caron noch vorhanden ist. Zweitens ist es unzweifelhaft, dass die Carbonylgruppe dieses Körpers die Ringbildung veranlasst; es kann daher die Wahl nur zwischen den beiden folgenden Formeln sein:

