

zu. Nach ungefähr 4 Stunden langem Stehen schied sich das Dibromid in weißgelben Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in kleinen, warzenförmigen, weißen Gebilden sich ausschieden. Schmp. 162°.

0.1280 g Subst.: 0.1040 g AgBr.

Ber. Br 35.16. Gef. Br 34.62.

Im Anschluß hieran haben wir auch Terephthal-aldehyd auf die oben angegebene Weise mit 5-Acetamino-*o*-oxy-acetophenon in Reaktion gebracht. Wir haben hierbei eine gelbe Substanz (Chalkon?) Schmp. 217°, erhalten, von der wir aber noch nicht genau wissen, welche Zusammensetzung diese Substanz hat, denn Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergeben nicht genau, ob ein Molekül des Ketons oder zwei mit dem Terephthalaldehyd in Reaktion getreten sind. Auf andre Weise werden wir die Konstitution einwandfrei beweisen und das Ergebnis an dieser Stelle publizieren<sup>1)</sup>.

Rostock, den 12. August 1913.

### 353. Eduard Buchner und Kurt Rehorst: *d,l*- $\alpha$ -Pinen und Diazoessigester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August 1913.)

Wie Buchner und Weigand an den Beispielen des Camphens<sup>2)</sup> und des Bornylens<sup>3)</sup> gezeigt haben, kann man eine Kohlenstoffdoppelbindung in Terpenen durch Kondensation mit Diazoessigester unter Stickstoffabspaltung festlegen. Dabei wird der vorher empfindlichsten Stelle des Moleküls erhebliche Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel verliehen, indem hier ein Cyclopropanring entsteht, welcher durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung in Form einer Polycarbonsäure herausgeschält werden kann. Aus deren Natur läßt sich dann auf das Vorliegen einer endo- oder einer semicyclischen Doppelbindung im ursprünglichen Terpen schließen.

<sup>1)</sup> Die Chalkone und Flavone werden in der Literatur von den verschiedenen Autoren mit verschiedenen, häufig sich widersprechenden Bezeichnungen versehen. Ich schließe mich der von v. Kostanecki vorgeschlagenen Bezifferung an.

Diese Verbindungen habe ich kurz beschrieben, um mir ein ruhiges Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern. Auch Terephthal-aldehydsäure und analoge Körper habe ich bereits in den Kreis meiner Untersuchungen aufgenommen.

Kunckell.

<sup>2)</sup> B. 46, 759 [1913].

<sup>3)</sup> B. 46, 2108 [1913].

Die große Beständigkeit der entstehenden Polycarbonsäuren des Cyclopropanes ist schon lange bekannt<sup>1)</sup> und hat den denkwürdigen Abbau des Carons zur 3.3-Dimethyl-cyclopropan-1.2-dicarbonsäure durch Adolf von Baeyer<sup>2)</sup>, sowie die Oxydation der Norcaradien-carbonsäure, des Einwirkungsproduktes von Diazoessigester auf Benzol, zu Cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure<sup>3)</sup> gestattet.

Im Folgenden soll die Reaktion zwischen der Diazoverbindung und Pinen beschrieben werden. Hierüber hat schon früher A. Loose<sup>4)</sup> berichtet; es gelang demselben, die ziemlich träge verlaufende Einwirkung durch Zusatz von Kupferpulver in erwünschter Weise zu beschleunigen<sup>5)</sup>; dagegen konnten krystallisierte Körper nicht erhalten werden; die dem Kondensationsprodukt entsprechende Säure blieb halbfest. Dieses Ergebnis war vermutlich auf die Uneinheitlichkeit des angewandten Terpens zurückzuführen.

Als wir auf *d*-Pinen von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, das im 1-dm-Rohr + 39.8° drehte, bei Siedetemperatur und Gegenwart von Kupferpulver die Diazoverbindung einwirken ließen, erfolgte die Stickstoffentwicklung in regelmäßiger Weise; das im Vakuum fraktionierte Produkt lieferte bei der Verseifung eine in Wasser unlösliche, aus Äthylalkohol in farblosen Nadeln krystallisierende Säure  $C_{12}H_{18}O_2$  vom Schmp. 123°, während sich in der Mutterlauge in sehr geringer Menge eine isomere Säure, die gegen 165° schmolz, vorfand. Nimmt man dagegen für den Versuch *l*-Pinen von Schimmel & Co., welches im 1-dm-Rohr — 31.1° dreht, so entsteht umgekehrt hauptsächlich eine Säure vom Schmelzpunkt annähernd 165° und daneben nur geringe Mengen eines Körpers vom ungefähren Schmp. 123°.

Da die vollständige Trennung der zwei Säuren in beiden Fällen Schwierigkeiten verursachte<sup>6)</sup>, haben wir uns zunächst mit der Einwirkung von Diazoessigester auf *d,l*- $\alpha$ -Pinen beschäftigt, welches auf dem Wege über das krystallisierte Nitrosochlorid aus möglichst inaktivem, amerikanischem Terpentinöl des Handels leicht vollkommen einheitlich erhalten werden kann. In der Tat begegneten wir hier nur einer Säure vom Schmp. 165°, welche im Gegensatz zu der oben erwähnten vom selben Schmelzpunkt optisch inaktiv war. Die Analyse dieses Körpers, sowie die Molekulargewichtsbestimmung des zu-

<sup>1)</sup> Buchner, A. **284**, 199 [1895].      <sup>2)</sup> B. **29**, 2797 [1896].

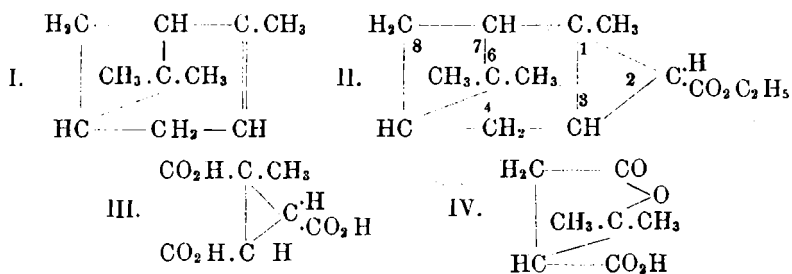
<sup>3)</sup> Buchner und W. Braren, B. **34**, 982 [1901].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **79**, 505 [1909].

<sup>5)</sup> Vergl. dazu A. Darapsky, B. **43**, 1117 [1910].

<sup>6)</sup> Näheres siehe K. Rehorst, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1913.

gehörigen Esters bestätigten, daß die Reaktion in der erwarteten Weise durch Addition des stickstofffreien Restes der Diazoverbindung an das Terpen erfolgt war. Da die Wagnersche Formel des  $\alpha$ -Pinsens, welche durch die eingehenden Untersuchungen von Adolf von Baeyer<sup>1)</sup> bestätigt worden ist, eine endocyclische Doppelbindung aufweist (Formel I), so lag im Kondensationsprodukt voraussichtlich ein tricyclisches Ringsystem, bestehend aus einem Sechsring, einem Vierring und einem Dreiring, vor (Formel II). Bei durchgreifender Oxydation mußte aus diesem Körper entweder eine Methyl-cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure (Formel III) oder, falls auch die Methylgruppe oxydiert worden wäre, eine Cyclopropan-tetracarbonsäure erhalten werden. Der Versuch lieferte nur die erstere von beiden Verbindungen.



Diese Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure,  $C_7H_8O_6$ , Schmp.  $192^\circ$ , erwies sich als identisch mit dem von Buchner und Dessauer<sup>2)</sup> synthetisch erhaltenen Körper jener Konstitution; insbesondere zeigten sich die gut krystallisierten Methylester vom Schmp  $76.5^\circ$  bei der Mischprobe als identisch. Die Beständigkeit des Körpers gegen Kaliumpermanganat im Zusammenhalt mit seiner empirischen Formel bestätigt die Natur als Cyclopropan-Derivat. Es sind drei *cis-trans*-isomere Methyl-cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäuren vorauszusehen. Wenn bei der Oxydation in saurer Lösung und Wasserbadtemperatur Umlagerungen nicht stattgefunden haben, so müssen zwei von den Carboxylen, diejenigen, welche dem wegoxydierten Ringsystem des Pinsens entstammen, auf derselben Seite der Ringebene und dazu in *trans*-Stellung die Methylgruppe sich befinden. Experimentelle Anhaltspunkte liegen darüber vorläufig nicht vor.

Bei der Mehrzahl der durchgeführten Oxydationsversuche wurden neben dem beschriebenen Cyclopropan-Derivat, aber in erheblich geringerer Menge, zwei andere Säuren vom Schmp.  $175^\circ$  bzw.  $211-212^\circ$  beobachtet. Letztere aus Wasser in langen, glänzenden, ziemlich

<sup>1)</sup> B. 29, 3, 327, 1907, 2275 [1896].

<sup>2)</sup> B. 27, 878 [1894].

schwer löslichen Nadeln krystallisierend, lag nur in für die Untersuchung unzureichender Menge vor. Nach einer Analyse scheint es sich um eine Dicarbonsäure,  $C_{12}H_{16}O_4$ , zu handeln, entstanden aus dem Kondensationsprodukt durch Oxydation der Methylgruppe in 1-Stellung zu einer Carboxylgruppe. Erstere Säure dagegen vom Schmp.  $175^\circ$  und der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$  konnte als Terebinsäure (Formel IV) erkannt werden, ein häufig beobachtetes Produkt des oxydativen Abbaus von Pinen<sup>1)</sup>. Hier hat die Einwirkung des Oxydationsmittels also zu einer Zerstörung des Cyclopropan-Ringes und zu einer Aufspaltung des Cyclobutan-Ringes unter Lactonbildung geführt. Terebinsäure ist auch aus *gem*-Dimethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, der sogenannten Caronsäure, unter Ringaufspaltung erhalten worden<sup>2)</sup>. Eine derartige Bildungsweise kommt jedoch hier nicht in Betracht, weil die Entstehung von Caronsäure aus dem Kondensationsprodukt durch Oxydation kaum möglich erscheint.

Die Konstitution der erhaltenen Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure, die bis  $250^\circ$  erhitzt kein Kohlendioxyd abspaltet und daher kein Malonsäure-Abkömmling ist, bestätigt das Vorliegen einer endocyclischen Doppelbindung im  $\alpha$ -Pinen. Für das Kondensationsprodukt folgt daraus die Natur als tricyclisches System von der Formel II, womit auch die Molekulardispersion des Körpers übereinstimmt. Die Verbindung ist nach den Nomenklaturvorschlägen A. von Baeyers<sup>3)</sup> als 1.6.6-Trimethyl-tricyclo-[0.1.4.<sup>5.7</sup>1]-octan-2-carbonsäure-ester zu bezeichnen. Die Bildung von Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure bei der Oxydation beweist endlich noch, daß die eine Methylgruppe des Pinens direkt an der Doppelbindung sitzt.

Es ist wahrscheinlich, daß die oben erwähnte, aus dem rohen, optisch-aktiven Terpentinöl erhaltene Säure  $C_{12}H_{18}O_2$  vom Schmp.  $123^\circ$  sich vom Kondensationsprodukt aus dem semicyclischen  $\beta$ -Pinen, dem sogenannten Nopinen, ableitet und daher ein Spiranderivat vorstellt; die Oxydation wird darüber Aufschluß geben.

### Experimentelles.

Die Kondensation von *d,l*- $\alpha$ -Pinen mit Diazoessigester.

Zur Darstellung des *d,l*- $\alpha$ -Pinens wurde amerikanisches Terpentinöl des Handels, welches im 1-dm-Rohr +  $1.45^\circ$  drehte, nach Wallach<sup>4)</sup> in das

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Mahla und Tiemann, B. 29, 2621 [1896]; A. von Baeyer, B. 29, 2789 [1896].

<sup>2)</sup> A. von Baeyer, B. 29, 2799 [1896]; W. H. Perkin und Thorpe, Soc. 75, 59 [1899].

<sup>3)</sup> B. 46, 2110 [1913].

<sup>4)</sup> A. 253, 251 [1889]; 258, 343 [1890].

krystallisierte Nitroschlorid übergeführt, dieses mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit Anilin<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung in das Terpen zurückverwandelt. Dabei lieferte 1 kg Terpentinöl 150 g Nitroschlorid, woraus 29 g reines *d,l*- $\alpha$ -Pinen erhalten wurden. Die Bestimmung der Moldispersion ergab gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wenn für den Vierring ein Inkrement von 0.4 angesetzt wurde<sup>2)</sup>.

Moldispersion: Sdp. 750 mm = 153.5—154°.  $d_4^{17.5} = 0.8583$ .  
 $n_\alpha = 1.46324$ ,  $n_D = 1.46619$ ,  $n_\beta = 1.47317$ .

$C_{10}H_{16}$ . Ber.  $M_\alpha$  43.69,  $M_D$  43.91,  $M_\beta$  44.44.

Gef. » 43.70, » 43.94, » 44.51.

Moldispers. Ber.  $M_\beta - M_\alpha = 0.75$ . Gef.  $M_\beta - M_\alpha = 0.81$ .

Zur Kondensation wurden in 28 g *d,l*- $\alpha$ -Pinen und 1 g Kupferpulver, das vorher über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet war, unter Erhitzen auf 160—165° im Ölbad ein Gemenge von 4 g Diazoessigsäureäthylester und 4 g *d,l*- $\alpha$ -Pinen zutropfen gelassen. Der Stickstoff entweicht stürmisch; im ganzen entwickelt sich etwas weniger als die Theorie verlangt. Das Eintragen dauerte ungefähr 20 Minuten. Das überschüssige Pinen wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nach Vereinigung mehrerer Partien ein- bis zweimal im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug aus 50 g Diazoessigester nur 33 g Kondensationsprodukt, das von 130—140° (13 mm Druck) überging.

1.6.6-Trimethyl-tricyclo-[0.1.4<sup>5.7</sup>.1]-octan-2-carbonsäure-äthylester,  $C_{11}H_{17}.CO_2C_2H_5$  (Formel II).

Der in der beschriebenen Weise dargestellte Ester ist ein farbloses Öl von eigentümlichem, an Terpene und zugleich Ester erinnernden Geruch und dem Sdp. 135° (12.5 mm). Er ist optisch inaktiv und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit reingelber Farbe, die bald rötlichgelb wird. In Sodalösung suspendiert, entfärbt er Permanganat augenblicklich, was wahrscheinlich auf Verunreinigung mit Fumarsäureester zurückzuführen ist, der bei Kondensationen mit Diazoessigester häufig auftritt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Anwendung von Methylanilin nach Tilden, C. 1904, II, 220, verbesserte zwar etwas die Ausbeute, unterblieb aber wegen der höheren Kosten.

<sup>2)</sup> Vergl. W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, Leipzig 1911, 83.

<sup>3)</sup> Buchner und Kurtz, B. 34, 346 [1901]; vergl. auch A. Darapsky, B. 43, 1116 [1910].

In Übereinstimmung mit dieser Annahme ergab die Analyse einen zu geringen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt; die weniger empfindlichen Molekulargewichts- und Moldispersions-Bestimmungen führten dagegen zu innerhalb der Fehlergrenzen liegenden Werten:

Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger. 2.1814 g Subst. in 16.46 g Benzol: 1.47° Sdp.-Erhöhung.

$C_{14}H_{22}O_2$ . Mol.-Gew. Ber. 222. Gef. 234.

Moldispersion: Sdp. 12.5 mm = 135°,  $d_4^{16} = 1.0059$ ,  $n_D = 1.48288$ ,  $n_B = 1.48964$ .

$C_{14}H_{22}O_2$ . Ber.  $M_\alpha$  62.74,  $M_D$  63.00,  $M_\beta$  63.66.

Gef. » 62.79, » 63.07, » 63.82.

Moldispersion. Ber.  $M_\beta - M_\alpha = 0.92$ . Gef.  $M_\beta - M_\alpha = 1.03$ .

1.6.6-Trimethyl-tricyclo-[0.1.4<sup>5.7.1</sup>]-octan-2-carbonsäure,  
 $C_{11}H_{17}.CO_2H$  (Formel II).

Die Verseifung des Kondensationsproduktes erfolgte durch 4-stündiges Kochen mit der 5-fachen Menge 10-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge. Nach Eindampfen zur Trockenheit wurde mit Wasser aufgenommen; beim Ansäuern fällt die Säure als feste Masse aus; sie wird in absolutem Alkohol aufgenommen und auf diese Weise vom mitgerissenen Kaliumsulfat getrennt. Auf Zusatz von einem Raumteil heißen Wassers zur heißen, alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure nach mehreren Stunden als krystallinisches, farbloses Pulver aus. Schmp. 165°. Die Substanz ist gegen soda-alkalische Permanganatlösung vollkommen beständig.

0.1236 g Subst.: 0.3351 g  $CO_2$ , 0.1059 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74.16, H 9.36.

Gef. » 73.94, » 9.61.

0.1135 g Subst.: Ber.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 5.85 ccm. Gef.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 5.85 ccm.

Salze. Im Gegensatz zu den meisten anderen ist das Bariumsalz leicht löslich. Das Silbersalz fällt als farbloser Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist und im Vakuum getrocknet den richtigen Metallgehalt aufwies.

0.3223 g Subst.: 0.1144 g Ag.

$C_{12}H_{17}O_2Ag$ . Ber. Ag 35.84. Gef. Ag 35.49.

Amid. Es wurde durch Eintragen des Chlorids in konzentriertes wäßriges Ammoniak unter Eiskühlung erhalten. Zur Reinigung wird mehrmals aus 25-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 181°, die gegen soda-alkalische Permanganatlösung beständig sind.

0.1223 g Subst.: 0.3356 g  $CO_2$ , 0.1118 g  $H_2O$ . — 0.1232 g Subst.: 0.3367 g  $CO_2$ , 0.1107 g  $H_2O$ . — 0.1991 g Subst.: 12.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{12}H_{19}ON$ . Ber. C 74.55, H 9.91, N 7.25.

Gef. » 74.84, 74.53, » 10.22, 10.05, » 7.07.

Oxydativer Abbau der Trimethyl-tricyclo-[0.1.4<sup>5.7.1</sup>]-octan-carbonsäure.

15 g Säure wurden mit Wasser aufgeschlämmt, in einer Schale auf dem kochenden Wasserbad allmählich mit 6 l einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, wobei man durch entsprechenden Zusatz von verdünnter Schwefelsäure für dauernd saure Reaktion und durch ein Rührwerk für möglichst gleichmäßige Mischung Sorge trug. Nach etwa 8 Tagen war Entfärbung eingetreten. Nun wurde vom Braunstein abfiltriert, auf etwa 150 ccm eingedampft, das ausgeschiedene Kaliumsulfat entfernt und ungefähr 8mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren hinterbleiben gegen 6 g Rohprodukt; daraus scheidet sich nach einigem Stehen eine ziemlich schwer lösliche Säure in farblosen, an Würfel erinnernden Krystallen vom Schmp. 175° aus, die als Terebinsäure erkannt wurde (Ausbeute etwa 0.5 g). Aus der Mutterlauge gelang es noch 2 weitere Säuren abzuscheiden, dadurch, daß sie in die Methylester verwandelt wurden. Von diesen krystallisiert der eine in großen Prismen, während der andere ölig bleibt. Letzterer lieferte bei der Verseifung eine Säure vom Schmp. 211—212°, über deren Natur wegen der geringen Ausbeute Klarheit nicht erzielt werden konnte; eine Vermutung darüber ist oben ausgesprochen.

Das Hauptprodukt stellt der krystallisierte Ester vor; er lieferte bei der Verseifung eine Säure vom Schmp. 192°, die als Methylcyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure identifiziert werden konnte. Die Ausbeute daran betrug aus 15 g oxydierter Säure in günstigem Falle 2 g.

Methyl-cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure,  $C_7H_8O_6$  (Formel III).

Aus dem Ester durch Verseifen mit methylalkoholischer Natronlauge, Eindampfen, Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Scheidet sich aus der konzentrierten Ätherlösung als harte, farblose Krystallkruste aus. Schmp. 192°; auch bei 220° ist noch keine Gasentwicklung zu bemerken. Alle Eigenschaften, insbesondere auch die des krystallisierten Methylesters, stimmen mit denen der gleichnamigen Substanz überein, welche Buchner und Dessauer<sup>1)</sup> aus Methylpyrazolin-tricarbonsäureester, dem Anlagerungsprodukt von Citraconsäureester, an Diazoessigester, unter Stickstoffabspaltung erhalten haben. Welches der 3 *cis-trans*-Isomeren vorliegt, ist nicht festgestellt.

<sup>1)</sup> B. 27, 878 [1894].

0.1014 g Sbst.: 0.1654 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 44.67, H 4.29.

Gef. » 44.49, » 4.30.

0.0849 g Sbst.: Ber.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 13.54 ccm. Gef.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 13.55 ccm.

Trimethylester. Die Darstellung ist oben beschrieben. Krystallisiert aus Äther in großen, glasglänzenden Prismen, wird aber wegen zu großer Löslichkeit in Äther besser aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei man eine ölige Abscheidung durch Impfen mit etwas Krystallen verhindert. Der Schmp. 76.5° änderte sich nicht nach Zumischen von synthetischem Ester.

0.1250 g Sbst.: 0.2392 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1110 g Sbst.: 0.2134 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.15, H 6.13,

Gef. » 52.19, 52.43, » 6.29, 6.42.

#### Terebinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (Formel IV).

Wird zur Reinigung mit Äther gewaschen, in dem sie schwer löslich ist, und in kochendem Wasser gelöst, woraus sie sich nach dem Erkalten krystallinisch abscheidet. Schmp. 175°. Verflüchtigt sich schon bei 100°; bei 180–240° destilliert ein Teil der Säure unverändert, ein anderer spaltet Kohlendioxyd ab und geht in eine durch Permanganat bei Soda-Gegenwart sofort oxydierte Substanz: Brenzterebinsäure über, wobei ein charakteristischer, an Brenztraubensäure erinnernder Geruch zu bemerken ist. Auch die Eigenschaften des Silbersalzes und des diaterebinsauren Bariums stimmen mit den Literaturangaben<sup>1)</sup>.

0.1043 g Sbst.: 0.2020 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O. — 0.1137 g Sbst.: 0.2211 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.14, H 6.37.

Gef. » 52.82, 53.03, » 6.53, 6.69.

<sup>1)</sup> A. von Baeyer und W. Ipatiew, B. 29, 2799 [1896].