Auch bei der Einwirkung von concentrirtem wässrigen Ammoniak auf die Bromcapronsäure entsteht keine Spur einer Amidosäure, sondern nur das Lacton und dieses wird auch beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 150° nicht verändert.

Auch die flüssige Isodibromcapronsäure aus Hydrosorbin-säure und Brom giebt bei der Zersetzung mit Wasser oder kohlensauen Alkalien Lactone. Als nach mehrstündigem Kochen derselben mit Wasser am Rückflusskühler die Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt wurde, nahm dieser eine neutrale bromhaltige Flüssigkeit auf, die beim Verdunsten des Aethers als ein schwach gefärbtes, nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel zurückblieb. Brombestimmungen von dem im Exsiccator getrockneten Oel ergaben nur 16,35 pC. und 17,22 pC. Brom, woraus folgt, dafs das Oel ein Gemenge von einem gebromten Lacton mit einem bromfreien ungesättigten oder Oxy-Lacton ist.

4) Ueber die Terpenylsäure, Teracrylsäure und das Heptolacton;

von *Rud. Fittig* und *Otto Krafft*.

Carl Hempel*) erhielt, als er vor 6 Jahren auf Veranlassung des Einen von uns das Terpin mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirte, neben Essigsäure eine sehr schön krystallisirende einbasische Säure

*) Diese Annalen **180**, 71.

$C_8H_{12}O_4 + H_2O$, die den Namen *Terpenylsäure* erhielt. Dieselbe Säure entsteht, wie Hempel weiter fand, bei der Einwirkung des gleichen Oxydationsmittels auf das Terpentinöl. Die Versuche, welche Hempel zur Erforschung der Constitution dieser Säure anstellte, führten nicht zu ganz sicheren Resultaten, machten es aber wahrscheinlich, daß sie das nächst höhere Homologe der Terebinsäure sei. Nachdem das Studium der Terebinsäure uns so interessante Resultate ergeben hatte, war es wünschenswerth, auch die Terpenylsäure und ihre Zeretzungsproducte eingehender zu untersuchen.

Darstellung der Terpenylsäure aus Terpentinöl. — 1 Th. Terpentinöl wird mit 8 Th. saurem chromsauren Kalium und 12 Th. concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, in geräumigen Kolben am Rückflusskühler, anfangs sehr vorsichtig und nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist noch so lange erwärmt und in gelindem Sieden erhalten, bis die Chromlösung ganz grün geworden ist. Dann wird durch ein Tuchfilter colirt, mit Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit in Schalen auf freiem Feuer unter Ersetzung des verdampfenden Wassers längere Zeit gekocht, um die größte Menge der gebildeten Essigsäure zu entfernen. Nach dem Erkalten wird die Lösung dann in großen Schüttelflaschen so lange mit Aether extrahirt, als dieser noch etwas aufnimmt. Die ätherischen Auszüge, welche fast immer noch etwas grün gefärbt sind, läßt man einige Stunden stehen, gießt von der grünen Flüssigkeit, die sich absetzt, ab und destillirt den Aether ab. Es bleibt ein dicker, meist gelb gefärbter Syrup zurück. Dieser wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und um Aether und noch vorhandene Essigsäure zu entfernen noch längere Zeit unter zeitweiliger Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht und ziemlich weit, aber nicht ganz zur Syrupconsistenz verdampft. Bei mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort scheiden sich

dann reichliche Mengen von Krystallen in dicken Drusen und Krusten ab. Das Hineinlegen von etwas Terpenylsäure beschleunigt die Krystallisation sehr. Die Mutterlauge giebt nach dem Verdampfen bei längerem Stehen noch weitere Krystallisationen, aber zuletzt bleibt ein dicker Syrup, der auch nach wiederholtem Lösen in Wasser und Verdampfen keine Krystalle mehr liefert. Man erhält auf diese Weise durchschnittlich 7 bis 7,5 pC. vom Gewicht des Terpentinöls an krystallisirter Säure, aber diese ist nicht, wie Hempel glaubte, reine Terpenylsäure, sondern ein Gemenge dieser Säure mit Terebinsäure. Die Trennung dieser beiden Säuren von einander ist, wenn man mit einigermaßen größeren Mengen arbeitet, trotz ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Wasser und Aether, eine sehr umständliche, viel Zeit und Geduld erfordernde Arbeit. Die Terebinsäure, die für sich in kaltem und warmem Wasser sehr viel schwerer löslich ist, als die Terpenylsäure und für sich in Aether fast ganz unlöslich ist, löst sich nämlich bei Gegenwart von Terpenylsäure in beiden Lösungsmitteln außerordentlich viel leichter auf. Die größte Menge der Terebinsäure läßt sich allerdings entfernen, wenn man die gepulverte Säure wiederholt mit neuen Mengen von Aether in Berührung läßt und schüttelt, bis etwa zwei Drittel des Säuregemisches in Lösung gegangen ist. Der Rückstand giebt dann nach dem Lösen in Wasser beim Erkalten sofort eine reichliche Krystallisation von ganz reiner Terebinsäure, deren Identität mit der auf andere Weise gewonnenen Säure wir durch den Vergleich des Schmelzpunktes und der übrigen Eigenschaften, wie auch durch die Analyse nachgewiesen haben. Aber die durch Abdestilliren des Aethers wiedergewonnene Terpenylsäure enthält immer noch Terebinsäure und kann von dieser nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden. Dabei müssen die Lösungen so verdünnt sein, daß die durch Hineinlegen eines Terpenylsäurekrystalls eingeleitete

Krystallisation langsam stattfindet, sonst scheiden sich dicke Krusten ab, welche keinerlei Garantie für die Reinheit der Säure bieten. Erhält man diese, so ist es immer erforderlich, sie unter Zusatz von mehr Wasser in der Flüssigkeit wieder aufzulösen. Bei geeigneter Concentration scheidet sich die Terpenylsäure in großen glänzenden Krystallen ab, zwischen denen das geübte Auge, wenn noch Terebinsäure vorhanden ist, regelmässig die kleinen harten Krystalle derselben erkennt. Ein einfaches Mittel in der gut krystallisirten Säure noch Spuren von Terebinsäure zu erkennen, besteht übrigens auch darin, daß man sie in einem Kölbchen mit einer kleinen Flamme erhitzt, oder besser in ein etwa 70° warmes Wasserbad eintaucht. Die Terpenylsäure schmilzt dann sofort in ihrem Krystallwasser, während wenn noch Terebinsäure vorhanden ist man in der klaren Flüssigkeit ungeschmolzene Krystallkörner wahrnimmt. Findet dieses statt, so muß die Säure wieder gelöst und nochmals durch Krystallisation gereinigt werden. Nach unserer Schätzung besteht etwa drei Viertel des rohen krystallisirten Säuregemisches aus Terpenylsäure und ein Viertel aus Terebinsäure, aber die Ausbeute an ganz reiner Terpenylsäure ist erheblich geringer, weil man schliesslich immer Gemenge erhält, deren Trennung einen gar zu großen Aufwand an Zeit erfordern würden.

Außer diesen Säuren und Essigsäure bildet sich bei der Oxydation des Terpentinöls regelmässig auch Terephtalsäure, welche in dem nach Beendigung der Oxydation abcolirten festen Rückstand enthalten ist und daraus leicht abgeschieden werden kann*).

*) Ich will hier bemerken, daß nach den Untersuchungen, welche Sauer und Grünling im hiesigen Laboratorium ausführten, sich die folgenden Terpene eben so wie das Terpentinöl verhalten und bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch neben

Dafs die von Hempel ermittelte Zusammensetzung der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ richtig ist, ergibt sich aus den folgenden Analysen :

I. Wasserbestimmungen.

1. 0,2897 g Säure aus Terpentinöl verloren erst im Exsiccator, dann bei 60° und später bei 75 bis 80° getrocknet, 0,0265 H_2O .
2. 0,3335 g Säure aus Terpentinöl verloren 0,0334 H_2O .
3. 0,1227 " " " Carven " 0,0112 "
4. 0,341 " " " Petersilienölterpen verloren 0,0314 H_2O .
5. 0,3485 " " " Spikölterpen " 0,03419 "

	Berechnet für $C_8H_{12}O_4 + H_2O$	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
H_2O	9,47	9,14	10,01	9,12	9,20	9,81.

II. Analysen der wasserfreien Säure.

1. 0,2371 g aus Terpentinöl gaben 0,487 CO_2 und 0,1569 H_2O .
2. 0,325 " " " " 0,6615 " " 0,216 "

Essigsäure und Terephtalsäure ein Gemisch von Terpenylsäure und Terebinsäure geben :

- 1) das bei 175° siedende Terpen des Citronenöls,
- 2) das bei 176° siedende Terpen (Carven) des Kümmelöls,
- 3) das bei $157,5$ bis 158° siedende Terpen des Petersilienöls,
- 4) das bei 158° siedende Terpen des Spiköls.

Etwas anders verhält sich das bei 161° siedende Terpen des Sadebaumöls, welches bei gleicher Behandlung ungewöhnlich viel Terephtalsäure und ausserdem Essigsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure gab. Ich halte es für überflüssig hier näher auf das Detail dieser Untersuchungen einzugehen, zumal da dieses in der gedruckten Dissertation des Herrn Grünling : „Beiträge zur Kenntnifs der Terpeno“, Strafsburg 1879, nachgelesen werden kann. Erwähnen will ich nur noch, dafs die untersuchten ätherischen Oele von Schimmel & Co. in Leipzig unter Garantie der Firma als unverfälschte bezogen waren, dafs aus ihnen die Terpene durch sehr sorgfältige fractionirte Destillation abgeschieden und erst, wenn sie sich durch absolute Constanz ihres Siedepunkts und durch die Analyse als ganz rein erwiesen hatten, oxydirt wurden. Zur Bestätigung der Formel der Terpenylsäure sind die Zahlen, welche bei der Analyse der aus den Oelen gewonnenen Säure erhalten wurden, oben mit angeführt. F.

3. 0,3087 g aus Petersilienterpen gaben 0,6269 CO₂ und 0,1998 H₂O.
 4. 0,2065 „ „ Spikölterpen „ 0,4208 „ „ 0,1365 „

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₄	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	55,81	56,01	55,50	55,36	55,54
H	6,98	7,33	7,38	7,15	7,35
O	37,21	—	—	—	—
	100,00.				

Die Krystallform der Terpenylsäure hatte Herr Dr. W. Schimper die Güte zu bestimmen. Er theilte uns darüber folgendes mit :

Krystallsystem : asymmetrisch.

$$a : b : c = 0,3419 : 1 : 1,1144.$$

$$\alpha = 56^{\circ}54'$$

$$\beta = 80^{\circ}3'$$

$$\gamma = 84^{\circ}31'$$

Wasserhelle kurze Prismen nach $b = (010) = \infty P \infty$, ferner $a = (100) = \infty P \infty$, $o = (\bar{1}\bar{1}1) = 'P$, kleiner $c = (001) = OP$; nur an einzelnen Krystallen $w = (34\bar{8}) = \frac{1}{2}P\frac{2}{3}$.

	beobachtet	berechnet
$a : b$	* 76°40'	—
$b : c$	* 54 59	—
$a : c$	* 74 20	—
$o : b$	* 104 24	—
$o : c$	* 64 10	—
$w : a$	42 23	42°27'
$w : b$	79 53	79 51

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Die Krystalle sind nicht zu schleifen gewesen; durch b keine Axen sichtbar.

Die aus Citronenöl dargestellten sind mit den eben beschriebenen Krystallen identisch.

Die gleichzeitige Bildung von Terpenylsäure und Terebinsäure führte zur Vermuthung, dass die letztere Säure aus der

ersteren durch weitere Oxydation gebildet werde. Der Versuch hat aber diese Annahme als unrichtig bewiesen. Während die Terebinsäure der Einwirkung des Chromsäuregemisches außerordentlich energisch widersteht, wird die Terpenylsäure leicht davon weiter oxydirt, aber dabei entsteht nur Essigsäure und Kohlensäure und keine Spur von Terebinsäure. — Gegen Salpetersäure ist die Terebinsäure sehr beständig.

Wasserstoff im status nascendi (Natriumamalgam) ist ohne Einwirkung auf die Terpenylsäure.

Beim Behandeln mit kohlensauen Salzen verhält sich die Terpenylsäure wie eine einbasische Säure. Ihre Salze hat Hempel beschrieben. Ganz ebenso wie die Terebinsäure giebt aber auch die Terpenylsäure, wenn sie mit den gelösten Hydroxyden der Alkali- oder Alkalierdmetalle erwärmt wird, eine zweite Classe von Salzen, die nach der Formel $C_8H_{12}O_5M_2$, also den diaterebinsauren Salzen analog zusammengesetzt sind und welche wir deshalb als *diaterpenylsaure Salze* bezeichnen wollen. Von diesen Salzen läßt sich am leichtesten erhalten das

diaterpenylsaure Baryum, $C_8H_{12}O_5Ba + 2H_2O$. — Terpenylsäure wird in überschüssigem Barytwasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Kohlensäure das überschüssige Baryum ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich, wenn die Lösung noch stark verdünnt ist, das Salz in schönen glänzenden Krystallmassen ab, die sich beim Erkalten ganz oder wenigstens nahezu ganz wieder auflösen. Läßt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt das Salz in schönen glänzenden Prismen, die sehr hart sind und in der Regel so fest an der Gefäßwand sitzen, daß sie kaum davon zu trennen sind. Sowohl das in der Kälte, wie das in der Wärme abgeschiedene Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die vollständig erst bei 190 bis 200° entweichen. Dem in der Wärme abgeschie-

denen Salz scheint freilich nach den Analysen (bei denen der Wassergehalt etwas zu niedrig und der Baryumgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, s. Anal. II u. III) eine kleine Menge eines wasserärmeren Salzes beigemengt zu sein, auf jeden Fall wird aber die Abscheidung in der Wärme nur dadurch bewirkt, daß das Salz mit 2 H₂O in warmem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Das krystallisirte Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

- I. 0,3585 g des in der Kälte krystallisirten lufttrocknen Salzes verloren bei 190 bis 200° 0,0355 H₂O und gaben 0,2302 SO₄Ba.
 II. 0,383 g des in der Wärme abgeschiedenen lufttrocknen Salzes verloren bei 190° 0,0335 H₂O und gaben 0,249 SO₄Ba.
 III. 0,265 g des in der Wärme abgeschiedenen Salzes verloren bei 190° 0,023 H₂O und gaben 0,172 SO₄Ba.

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₅ Ba + 2 H ₂ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	37,95	37,75	38,22	38,16
2 H ₂ O	9,97	9,90	8,75	8,68.

Diaterpenylsaurer Silber, C₈H₁₂O₅Ag₂. — Aus der Lösung des Baryumsalzes fällt salpetersaurer Silber einen dicken weißen käsigen Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist und sich am Licht kaum färbt.

0,763 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen 0,408 Ag.

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₅ Ag ₂	Gefunden
Ag	53,46	53,47.

Wird aus der kalten Lösung des diaterpenylsauren Baryums das Baryum mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten nur Terpenylsäure.

Aus diesem Verhalten folgt, daß die Terpenylsäure, wie die Terebinsäure, eine Lactonsäure ist. Man kann allerdings annehmen, daß das Molecul Wasser, welches die krystallisirte Säure noch enthält, kein Krystallwasser, sondern daß die krystallisirte Säure die wirkliche zweibasische Oxysäure ist;

aber dann muß man auch die weitere Annahme machen, daß diese Oxysäure schon im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und die Lactonsäure zerfällt, denn die kristallisierte Säure verwittert rasch über Schwefelsäure. Gegen diese Annahme spricht indeß das Verhalten der Säure gegen kohlensaure Salze, denen gegenüber sie einbasisch fungirt.

Trockne Destillation der Terpenylsäure. — Die über Schwefelsäure oder bei gelinder Wärme verwitterte, aber in der Regel nicht ganz entwässerte Terpenylsäure wurde in Portionen von durchschnittlich 30 g aus Destillirkugeln ziemlich langsam destillirt. Die Säure schmilzt zunächst in dem noch vorhandenen Wasser, dann destillirt dieses ab. Dabei erwärmt man mit einer zweiten Flamme die Gefäßwände gelinde, daß sich kein Wasser daran setzen und in die Kugel zurückfallen kann. Wenn das Wasser abdestillirt ist und die Temperatur steigt, tritt Gasentwicklung ein und während sich der Inhalt der Kugel mehr und mehr färbt, destillirt ein Oel ab, welches anfangs ganz farblos und dünnflüssig ist, aber gegen Ende der Operation gelb und dickflüssig wird. Es bleibt nur wenig Rückstand in dem Destillationsgefäß. Schon aus dem Verlauf der Destillation ersieht man, daß die Zersetzung der Terpenylsäure sehr viel weniger glatt verläuft als die der Terebinsäure und das zeigt sich dann auch bei der Untersuchung des Destillats sofort. Dieses besteht anfänglich aus zwei Schichten, läßt man es aber bis zum folgenden Tag stehen, so haben sich diese wieder vereinigt und es ist eine ziemliche Quantität von unveränderter Terpenylsäure (5 bis 10 pC. von der angewandten) auskristallisirt. Die davon abgegossene und abgeseugte gelbbraune Flüssigkeit besteht aus sauren und neutralen Körpern. Um diese zunächst von einander zu trennen, versetzt man mit dem 4 bis 5fachen Volumen Wasser und fügt so lange unter Umschütteln kohlensaures Alkali hinzu bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch reagirt. So erhält man eine

farblose wässrige Flüssigkeit, auf welcher ein braunes Oel schwimmt. Ohne dieses abzuheben fügt man Aether hinzu und zieht alle gebildeten neutralen Körper durch wiederholtes Schütteln damit aus. Die rückständige alkalische Flüssigkeit wird dann etwas verdunstet, um den aufgelösten Aether zu entfernen, mit mehr Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Es geht mit den Wasserdämpfen eine farblose, ölige, in Wasser wenig lösliche Säure über, welche wir *Teracrylsäure* nennen. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende nicht mehr deutlich sauer reagirt. Aus dem Destillationsrückstande kann dann durch Ausschütteln mit Aether noch unveränderte Terpenylsäure wiedergewonnen werden. Die Teracrylsäure ist das einzige *saure* Zersetzungsproduct der Terpenylsäure.

Ueber die Natur der mit Aether aus der alkalischen Flüssigkeit ausgezogenen neutralen Zersetzungsproducte haben wir bis jetzt keinen ganz klaren Aufschluss erhalten können. Wenn man das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende und mit Chlorcalcium entwässerte dunkle Oel destillirt, so geht die größte Menge zwischen 190 und 200 über, dann steigt das Thermometer rasch, es destilliren noch geringe Mengen von Flüssigkeiten über, die sich rasch dunkel färben und bei etwa 250° tritt Zersetzung des Rückstandes ein. Durch fractionirte Destillation liefs sich aus dem ersten Destillat eine bei 196 bis 197° (Quecksilber ganz im Dampf) siedende Hauptfraction abscheiden. Bei der Analyse derselben wurden Zahlen gefunden, welche in der Mitte zwischen den von den Formeln $C_7H_{12}O$ und $C_7H_{10}O$ verlangten liegen.

I. 0,1792 g gaben 0,4952 CO_2 und 0,1497 H_2O .
 II. 0,1753 " " 0,4834 " " 0,1467 "

Berechnet		Gefunden		Berechnet	
		I.	II.		
C_7	75,00	75,36	75,15	C_7	76,36
H_{12}	10,71	9,26	9,29	H_{10}	9,09
O	14,29	—	—	O	14,55
	100,00				100,00.

Das analysirte Destillat war anfänglich ganz wasserhell, aber am Licht färbte es sich schwach gelblich. In Wasser löste es sich nicht ganz klar auf. Es bildete sich eine wasserhelle Lösung, in der ganz wenige gelbe Tröpfchen, offenbar eine Verunreinigung, suspendirt waren. Diese wurden durch Filtration entfernt, die Verbindung mit kohlensaurem Kalium aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden, entwässert und nochmals destillirt. Die ganze Menge destillirte jetzt zwischen 195 und 196° über. Der Siedepunkt hatte sich demnach nicht wesentlich geändert, aber das Destillat war jetzt völlig wasserhell, änderte seine Farbe auch bei längerem Stehen am Licht nicht und löste sich klar in Wasser auf. Die Analyse des so gereinigten Körpers gab nahezu dieselben Zahlen, wie vorher.

0,2005 g gaben 0,552 CO₂ und 0,1669 H₂O,

d. i.	C	75,08
	H	9,24.

Scharf passen die analytischen Zahlen für die Formel C₁₃H₂₀O₂, welche verlangt :

C	75,00
H	9,13,

aber die Aufstellung einer Formel hat keinen Werth, so lange die chemische Natur des Körpers nicht erforscht ist. Dazu reichte die geringe Menge, welche uns schliesslich blieb, nicht aus. Wir können nur angeben, daß der Körper durch Kochen mit Barytwasser zersetzt wird. Schon beim Uebergießen mit Barytwasser erhält man eine gelbe Lösung, die sich beim Kochen am Rückflusskühler stärker färbt und nach kurzer Zeit eine kleine Menge eines braunen pulverförmigen Körpers abscheidet, der bei weiterem Kochen ein so heftiges Stossen bewirkt, daß das Gefäß zerschmettert werden kann. In der mit Kohlensäure vom überschüssigen Hydroxyd getrennten Flüssigkeit ist dann eine geringe Menge eines in Wasser leicht

löslichen Baryumsalzes enthalten, welches beim Verdunsten der Lösung als eine dunkelbraune amorphe Masse zurückbleibt *).

Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2$.

Die mit den Wasserdämpfen abdestillirte Säure wurde zunächst durch Neutralisation des ganzen Destillats mit kohlensaurem Calcium in ihr Calciumsalz verwandelt und dann aus dem krystallirten Salz mit Salzsäure (gleiche Vol. conc. Säure und Wasser) wieder abgeschieden, mit Chlorcalcium entwässert und durch Destillation vollständig gereinigt. Dabei geht sie vom ersten bis zum letzten Tropfen ganz constant bei 218° über.

I. 0,2618 g gaben 0,6317 CO_2 und 0,230 H_2O .

II. 0,2015 " " 0,4863 " " 0,1727 "

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_7	65,62	65,81	65,80
H_{12}	9,38	9,74	9,52
O_2	25,00	—	—
<hr/>			
100,00.			

Die Teracrylsäure bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, an den der Valeriansäure und Capronsäure erinnernden, aber angenehmeren Geruch. Sie ist wenig löslich in Wasser und leichter als dieses, erstarrt in einer Kälte-

*) In einer kurzen vorläufigen Notiz (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 955) habe ich erwähnt, daß Herr Amthor durch trockne Destillation der Terpenylsäure ein bei 203 bis 204° siedendes Lacton mit 7 Atomen C erhalten habe. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Ich habe dreimal größere Quantitäten von reiner Terpenylsäure destillirt, aber niemals in dem Producte ein Lacton mit diesen Eigenschaften auffinden können. Die von Herrn Amthor benutzte Terpenylsäure war offenbar nicht genügend gereinigt gewesen, sie hatte noch Terebinsäure enthalten und sein Lacton war das Lacton der Isocapronsäure, dessen Kohlenstoffgehalt in Folge einer Verunreinigung mit dem obigen Körper zu hoch gefunden wurde.

mischung nicht und siedet ohne Zersetzung bei 218° (Quecksilber ganz im Dampf). Die destillierte Säure enthält kein Lacton, sie löst sich in kohlensaurem Kalium unter Entwicklung von Kohlensäure klar auf und auf Zusatz von festem kohlensauren Kalium scheidet sich kein Lacton ab.

Teracrylsaures Calcium, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. — Wird die Lösung des Salzes so weit abgedampft, bis sich eine Krystallhaut zu bilden beginnt und dann in den Exsiccator gestellt, so löst sich zunächst die Haut wieder auf und beim freiwilligen Verdampfen bilden sich dann lange farblose Prismen mit 5 Mol. Krystallwasser, die an trockener Luft verwittern. Dampft man die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade aber weiter ein, so scheidet sich ein wasserärmeres oder wasserfreies Salz in weissen undurchsichtigen Massen ab, welche sich, wenn man nicht zu weit abgedampft hat, beim Erkalten und Stehen klar wieder in der Flüssigkeit auflösen; wird aber in der Wärme weiter abgedampft, so dafs ein grofser Theil des gelösten Salzes in dieser Form abgeschieden ist und läfst man nun von einem Tag zum andern stehen, so löst sich nur ein Theil des Salzes wieder auf und der andere verwandelt sich in lange glänzende Nadeln, die wieder das Salz mit $5H_2O$ sind. Das letztere Salz ist in kaltem oder gelinde erwärmtem Wasser leicht löslich, erhitzt man es aber mit Wasser auf freiem Feuer, so verliert es Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches sich dann erst in heifsem Wasser wieder löst *).

Das von mir aus dem Lacton von Amthor dargestellte Baryum-sowohl, wie Silbersalz hatten durchaus die Eigenschaften der oxyisocapronsauren Salze. F.

*) Krafft (s. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1659 und dessen Dissertation 1877) hat die oben beschriebenen Eigenschaften des teracrylsauren Calciums erst an einem Salz beobachtet, welches er aus einer Säure erhielt, die bei der un-

- I. 0,2298 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,0520 H₂O.
 II. 0,3505 g " " " " 0,0785 H₂O.
 III. 0,1722 g Salz, welches 6 Tage an der Luft gelegen hatte und etwas verwittert war, gaben 0,037 H₂O.

Berechnet für		Gefunden		
(C ₇ H ₁₁ O ₂) ₂ Ca + 5 H ₂ O		I.	II.	III.
5 H ₂ O	23,44	22,63	22,40	21,48.

- I. 0,272 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1255 SO₄Ca.
 II. 0,1778 g gaben 0,0824 SO₄Ca.
 III. 0,1357 " " 0,0635 "

Berechnet für		Gefunden		
(C ₇ H ₁₁ O ₂) ₂ Ca		I.	II.	III.
Ca	13,60	13,56	13,58	13,76.

Teracrylsaures Silber, C₇H₁₁O₂Ag. — In der Lösung des Calciumsalzes bewirkt salpetersaures Silber einen weissen, sich rasch zu Boden setzenden Niederschlag, der aus siedendem Wasser in kleinen weissen Nadeln krystallisirt. Das Salz ist ziemlich unbeständig, es färbt sich am Licht und bräunt sich bei 100°. Zur Analyse wurde es bei 60° getrocknet.

0,260 g gaben 0,338 CO₂ und 0,105 H₂O.

0,2463 g hinterliessen beim Glühen 0,113 Ag.

	Berechnet	Gefunden
C ₇	35,74	35,45
H ₁₁	4,68	4,50
Ag	45,95	45,87.
O ₂	13,63	—

vollständigen Zersetzung der Teracrylsäure mit Kalihydrat wieder gewonnen war. Er glaubt deshalb, daß die Teracrylsäure dabei sich in eine isomere Säure verwandelt habe. Bei meinen eigenen späteren Versuchen, zu denen nur absolut reine Terpenylsäure verwandt wurde, habe ich niemals eine Säure erhalten, welche ein Calciumsalz mit anderen Eigenschaften als den oben angegebenen lieferte. Die nur mit Wasserdämpfen abdestillirte und die durch Destillation für sich gereinigte, ganz constant siedende Teracrylsäure verhielten sich in dieser Hinsicht ganz gleich. Es ist möglich, daß die Abscheidung des Calciumsalzes in der Wärme durch die Gegenwart von geringen Verunreinigungen verhindert wird, wenigstens wurden die ersten Versuche von Krafft mit einer Terpenylsäure ausgeführt, welche noch Terebinsäure enthielt.

F.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in schönen, leicht löslichen Prismen. Das *Kaliumsalz* ist zerfließlich an der Luft.

Wird das teracrylsäure Kalium in Kalihydrat eingetragen, welches mittelst einer kleinen Flamme eben im Schmelzen gehalten wird, so schmilzt es und sammelt sich auf der Oberfläche wie eine schwach gefärbte Oelschicht an. Rührt man nun um, so tritt Gasentwicklung ein und allmählich verschwindet die abgeschiedene Schicht. Als die Gasentwicklung nahezu aufgehört hatte und die Schmelze homogen geworden war, wurde die Operation unterbrochen, die Masse in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und unter Ersatz des Wassers alle flüchtigen Säuren abdestillirt. Das gesammte Destillat wurde dann in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann der andere hinzugesetzt und wieder bis zum Aufhören der sauren Reaction destillirt. Das im Rückstand befindliche Calciumsalz war *essigsaures Calcium*, dem eine kleine Menge eines, Silberlösung reducirenden Körpers (ameisensaures Calcium?) beigemischt war. Das Calciumsalz wurde durch Fällen mit Silberlösung in das Silbersalz verwandelt, dieses abgepresst, in siedendem Wasser gelöst und von etwas reducirtem Silber abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich ein Silbersalz ab, welches alle Eigenschaften des essigsauren Silbers besaß.

0,1285 g gaben 0,083 Ag = 64,59 pC.

Die Formel $C_2H_3O_3Ag$ verlangt 64,67 pC. Ag.

Aus der Mutterlauge von diesem Salz wurde durch Verdampfen eine weitere Krystallisation von essigsaurem Silber gewonnen.

Die von dem essigsauren Calcium abdestillirte andere Hälfte der gebildeten Säure erwies sich bei näherer Untersuchung ebenfalls als Essigsäure, der nur noch eine kleine Menge von unzersetzter Teracrylsäure beigemischt war. Das

Destillat wurde wieder mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol heifs ausgezogen. Darin löste sich eine kleine Menge eines Salzes, welches aus Wasser ganz so wie das teracrylsäure Calcium krystallisirte, das charakteristische Verhalten dieses Salzes beim Verdampfen seiner Lösung zeigte und mit Salzsäure Oeltröpfchen der freien Säure abschied. Zur Analyse reichte die geringe Menge nicht aus.

Die in absolutem Alkohol unlösliche Hauptmenge des Calciumsalzes war reines essigsaures Calcium. Es wurde wieder daraus das Silbersalz dargestellt und dieses nach dem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt.

0,2195 g gaben 0,142 Ag = 64,69 pC.

Essigsaures Silber enthält 64,67 Ag.

Bei der Zersetzung der Teracrylsäure mit schmelzendem Kalihydrat entsteht also als flüchtige Säure im wesentlichen nur Essigsäure. Wenigstens 90 pC. der abdestillirten flüchtigen Säure war Essigsäure und es läßt sich mit Sicherheit sagen, dafs daneben keine Fettsäure mit höherem Kohlenstoffgehalt gebildet worden war. Dafs ein, wenn auch geringer Theil von Teracrylsäure unzersetzt geblieben war, kann als ein Beweis angesehen werden, dafs weder die Temperatur beim Schmelzen zu hoch, noch letzteres zu lange fortgesetzt war.

Aus der ursprünglichen Flüssigkeit, von der die flüchtigen Säuren abdestillirt waren, liefs sich mit Aether noch eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in Wasser wenig löslichen dickflüssigen Säure ausziehen, welche wir bis jetzt nicht näher untersucht haben.

Sehr interessant ist die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf die Teracrylsäure. Wenn man gleiche Volumen

Teracrylsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure in einem Stöpselcylinder zusammenbringt, so findet sofort klare Mischung statt, aber nach etwa 10 Minuten beginnt sich auf der Oberfläche eine Oelschicht abzuscheiden, die während einiger Stunden an Volumen zunimmt, dann aber, besonders rasch bei öfterem Umschütteln, allmählig wieder abnimmt und ganz verschwindet. Nach etwa 5 bis 6 stündigem ruhigen Stehen ist die Flüssigkeit wieder ganz klar und jetzt ist, wie die Untersuchung zeigte, keine gebromte Säure mehr vorhanden, sondern die Teracrylsäure ist glatt in das isomere Lacton umgewandelt. Das Verhalten ist demnach ganz ähnlich dem der Brenzterebinsäure, nur dafs man hier die bei der Umwandlung der Säure in das Lacton stattfindenden zwei Processe successiv mit den Augen verfolgen kann. Um einen Beweis dafür zu haben, dafs die zuerst abgeschiedene Oelschicht eine gebromte Säure ist, nahmen wir eine Probe davon ab, liefsen sie auf einem Uhrglase neben Schwefelsäure und Kali stehen, bis nach dreitägigem Stehen nur noch eine Gewichtsabnahme von 0,0015 g stattgefunden hatte und bestimmten dann darin den Bromgehalt.

0,154 g gaben 0,100 AgBr = 27,63 pC.

Die Formel $C_7H_{13}BrO_2$ verlangt 38,27 pC. Br.

Dafs die Analyse einer in beständiger Zersetzung begriffenen Substanz keine passenden Zahlen geben kann, ist selbstverständlich; ein besseres Resultat, als das gefundene, haben wir gar nicht erwartet, denn es beweist, dafs das analysirte Product 72 pC. an gebromter Heptylsäure enthält.

Die Gewinnung des Lactons ist leicht. Nachdem die Bromwasserstoffmischung wieder klar geworden ist, giefst man sie in das mehrfache Volum Wasser, kocht einmal auf, läfst wieder erkalten und fügt so viel gepulvertes kohlen-saures Kalium hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Sobald sie neutral wird, trübt sie sich schon und scheidet einen Theil des Lactons in Oeltröpfchen ab. Die alkalische

Flüssigkeit wird mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der Rückstand, welcher beim Abdestilliren des Aethers bleibt, nach dem Entwässern mit trockenem kohlen sauren Kalium einmal destillirt. Er siedet sofort constant.

Die Umwandlung der Säure in das Lacton erfolgt quantitativ, man erhält eben so viel Lacton als Säure angewandt wurde und die alkalische Flüssigkeit, aus der mit Aether das Lacton ausgezogen ist, giebt, wenn sie nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure destillirt wird, kein saures Destillat mehr.

Die Analyse des Lactons ergab die Formel $C_7H_{12}O_2$.

0,1731 g gaben 0,4174 CO_2 und 0,1509 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_7	65,62	65,76 .
H_{12}	9,38	9,68
O_2	25,00	—
	<hr/> 100,00.	

Das *Heptolacton* ist eine wasserhelle, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 0° leicht zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt der reinen krystallisirten Verbindung liegt bei $+11^\circ$. Es siedet constant bei 220° (Quecksilber ganz im Dampf). In Wasser ist es erheblich schwerer löslich, als die beiden Caprolactone. Es erfordert 12 Vol. Wasser von 0° zur klaren Lösung und diese Lösung ist genau so empfindlich gegen Wärme, wie die beiden anderen Lactone. Schon beim Berühren mit der Hand tritt Trübung ein, bei 30 bis 50° wird die Lösung milchig und es scheidet sich ein Theil des gelösten Lactons in Oeltropfen wieder ab, über 80° aber wird die Lösung wieder klar, um dann beim langsamen Abkühlen auf 0° dieselben Phasen wieder durchzumachen.

Beim Kochen mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle geht das Lacton leicht in die Salze der entsprechenden *Oxyheptylsäure* über.

Oxyheptylsaures Baryum, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$. — Die Lösung des Lactons in überschüssigem Barytwasser wird einige Stunden am Rückfluschkühler gekocht, dann heifs mit Kohlensäure gesättigt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Dabei scheidet sich auch nach wiederholtem Filtriren immer wieder etwas weifses Pulver ab, welches zum Theil aus kohlsaurem Baryum besteht. Das Salz ist nicht sehr beständig. Auch wenn man den Rückstand von der wässrigen Lösung in absolutem Alkohol löst, die Lösung filtrirt, im Exsiccator freiwillig verdunsten und den anfänglich sich bildenden dicken farblosen Syrup ganz erstarren läfst, löst sich die weifse amorphe Masse in Wasser sowohl, wie in Alkohol nicht ganz vollständig wieder auf, sondern hinterläfst etwas eines weifsen Pulvers.

Das Salz ist äufserst leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol und krystallisirt nicht.

Zur Analyse diente das aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Verdunsten im Exsiccator gewonnene und nur im Exsiccator getrocknete Salz.

I. 0,3482 g gaben 0,1874 SO_4Ba .

II. 0,2806 g gaben 0,1492 SO_4Ba .

	Berechnet für $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden	
		I.	II.
Ba	32,08	31,65	31,27.

Dafs der Baryumgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde erklärt sich dadurch, dafs das sehr hygroskopische, amorphe, firnifsartige Salz nur im Exsiccator getrocknet werden kann. Im Luftbade bei 100° findet Zersetzung und fortdauernde Gewichtsabnahme statt. Dabei entweicht Lacton, wie man an dem Geruch der Luft im Trockenkasten deutlich wahrnimmt. Wir glaubten anfänglich, dafs das neutrale Salz sich dabei nach der Gleichung :

in das basische verwandelt. Allein die Gewichtsabnahme dauert über diese Grenze fort. Nach 35 stündigem Erwärmen bei 100 bis höchstens 115° zeigte das in einem offenen Platintiegel befindliche Salz eine Gewichtsabnahme von 41,3 pC., ohne dafs das Gewicht jetzt constant geworden war, während der obigen Zersetzung nur eine Gewichtsabnahme von 34 pC. entsprechen würde. Trotz dieser sehr erheblichen Zersetzung behielt das Salz seine rein weifse Farbe bei, aber beim nachherigen Uebergiefsen mit verdünnter Salzsäure brauste es stark auf und schien grösstentheils aus kohlensaurem Baryum zu bestehen. Diese Kohlensäure stammt wohl nicht aus dem Salze selbst, sondern aus den Gasen der unter dem Trocknenkasten brennenden Flamme.

Oxyheptylsäures Silber, $C_7H_{13}O_3Ag$. — In der mäßig verdünnten Lösung des Baryumsalzes erzeugt salpetersaures Silber einen weifsen Niederschlag, der sich weder beim Erwärmen mit Wasser, noch am Licht färbt. Das Salz ist auch in siedendem Wasser schwer löslich. Aus der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es erst nach längerem Stehen in gut ausgebildeten, wasserhellen, zu Drusen vereinigten dicken harten Prismen. Merkwürdigerweise ist das Salz viel beständiger als das Baryum Salz. Das im Exsiccator getrocknete verlor im Luftbade bei 80° nicht an Gewicht. Zur Analyse wurde das gefällte, mit warmem Wasser ausgewaschene Salz benutzt.

0,3346 g hinterliessen beim Glühen 0,143 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}O_3Ag$	
Ag	42,69	42,73.

Die freie Oxyheptylsäure läfst sich nicht isoliren, weil sie in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch und vollständig beim Erwärmen in das Lacton und Wasser zerfällt. Es folgt dieses aus folgendem Versuch: Die kalte Lösung des Silbersalzes wurde mit Salzsäure möglichst genau ausgefällt und sofort filtrirt. Das Filtrat wurde

in zwei gleiche Theile getheilt, der eine sofort, der andere nach dem Aufkochen und Wiedererkalten mit festem kohlen-sauren Kalium versetzt. Aus beiden Proben schied sich Lacton, aber aus der aufgekochten eine erheblich gröfsere Menge ab.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, ein Bromadditions-product der Teracrylsäure in reinem Zustande darzustellen. Setzt man zu der Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, langsam und unter guter Abkühlung hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit anfänglich sehr rasch wieder und ohne dafs Bromwasserstoff auftritt, später aber und namentlich beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Exsiccator neben Paraffin und Kalihydrat entweicht sehr viel Bromwasserstoff und es bleibt eine dicke Flüssigkeit zurück, welche sich allmählich in ein dickes, länger gestandenem Honig gleichendes Krystallmagma verwandelt. Durch Absaugen auf Fließpapier, Auspressen und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man nur eine verhältnißmäfsig sehr geringe Menge von farblosen, bei 75 bis 76° schmelzenden Krystallen, welche sich in kohlen-saurem Natrium klar auflösen und unmittelbar nach dem Auflösen durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden werden; läfst man aber die alkalische Lösung nur kurze Zeit stehen, so trübt sie sich milchig und scheidet Oeltröpfchen ab. Wir können nicht sagen, ob diese Verbindung das Dibromid ist. Bei einer Brombestimmung, zu der aber nur eine sehr kleine Menge von Substanz verwandt werden konnte, wurde viel zu wenig Brom gefunden.

Die dicke Flüssigkeit, in welcher die Krystalle eingebettet waren, löst sich in kohlen-sauren Alkalien in der Kälte nicht und scheint im wesentlichen ein gebromtes Lacton zu sein.