Man kann sich den Verlauf der Reaction allerdings auch so vorstellen, dass die beiden in der Metastellung befindlichen Amidgruppen, wie bei dem Paradiamidobenzol, durch die beiden Chinonsauerstoffatome eliminirt und gleichzeitig die eine Methylgruppe durch Hydroxyl ersetzt werde; allein wir halten diese Erklärung für eine sehr wenig wahrscheinliche weil man dann für die auffällige Verdrängung des Methyls nicht den geringsten Grund einsieht.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass das Oxychinon ungeachtet aller Vorsichtsmafsregeln immer nur in verhältnismäfsig kleiner Menge erhalten wird und dass sich neben demselben braune harzige Producte bilden. Die Hauptursache davon liegt nach allen unseren Beobachtungen in der Eigenschaft des Oxychinons, durch Oxydationsmittel und auch schon durch Eisenchlorid äufserst leicht zersetzt zu werden. Trotz vieler Mühe ist es uns nicht gelungen, aus den harzigen, schwach sauren Nebenproducten einen Körper mit bestimmten, ihn als chemisches Individuum characterisirenden Eigenschaften zu isoliren.

2. Ueber die Constitution der Terebinsäure und Brenzterebinsäure;

von *Bertram Mielck*.

Bei der Untersuchung der Hydrosorbinsäure *) ergab sich eine so grofse Aehnlichkeit zwischen dieser Säure und der Brenzterebinsäure, dass sich die Frage, ob die beiden Säuren identisch oder nur isomerisch seien, nicht wohl anders

*) Fittig und Barringer, diese Annalen **161**, 307; Kachel und Fittig, diese Annalen **168**, 276.

als durch eine neue Untersuchung der Brenzterebinsäure entscheiden liefs. Ich sprach deshalb in der zuletzt citirten Abhandlung schon die Absicht aus, die Brenzterebinsäure mit in den Kreis meiner Untersuchung hineinzuziehen und veranlafste Hrn. B. Mielck, diesen Theil der Arbeit zu übernehmen. Wir wufsten damals nicht, dafs ähnliche Versuche in Kekulé's Laboratorium im Gange waren und erhielten davon erst kurz vor der Publication der Arbeit von Williams *) Kenntnifs. Dadurch war die Hauptfrage entschieden; denn die Versuche von Williams lassen keinen Zweifel mehr, dafs die Brenzterebinsäure verschieden von der Hydrosorbinsäure ist. Mehrere der von Hrn. Mielck theils schon begonnenen, theils beabsichtigten Versuche waren dadurch überflüssig gemacht, aber da Hr. Williams die von ihm für die Brenzterebinsäure aufgestellte Formel :

nur aus dem Verhalten derselben gegen schmelzendes Kalihydriat abgeleitet und mehrere andere uns interessirende Fragen, namentlich die Beziehungen zwischen der Terebinsäure und Brenzterebinsäure, ganz unentschieden gelassen hatte, und da Prof. Kekulé uns mittheilte, dafs in seinem Laboratorium über diesen Gegenstand nicht weiter gearbeitet werde, rieth ich Hrn. Mielck, die begonnene Arbeit fortzusetzen.

Darstellung und Eigenschaften der Terebinsäure und Brenzterebinsäure. — Das zu den folgenden Versuchen benutzte Terpentinöl war gröfstentheils amerikanischen Ursprungs. Es unterschied sich, wie directe Versuche zeigten, in dem Verhalten gegen Salpetersäure sowohl, wie auch hinsichtlich der Ausbeute an Terebinsäure nicht von dem ge-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 1094.

wöhnlichen deutschen Oele. Um die geeignetsten Verhältnisse zwischen Säure und Oel, die geeignetste Concentration und Temperatur der Säure u. s. w. aufzufinden, wurde eine sehr große Anzahl von Versuchen angestellt, die hier mitzutheilen überflüssig sein dürfte. Das praktischste Verfahren, bei welchem wir schließlich stehen blieben, ist folgendes :

Man erhitzt in einer mit langem Rückflusskühler und weitem Verdichtungsrohr verbundenen Retorte, in deren Tubus ein mit Glashahn versehener, unten in eine Spitze ausgezogener Scheidetrichter eingeführt ist, 8 bis 9 Theile (1000 bis 1125 Grm.) Salpetersäure von 1,18 bis 1,16 spec. Gewicht auf nahezu 100° und läßt dann tropfenweise oder in ganz feinem Strahle 1 Theil (125 Grm.) Terpentinöl allmählig hinzufließen. Wenn etwa die Hälfte des Oeles zugesetzt ist, befördert man die Reaction durch Erwärmen, übrigens ist es vortheilhaft, von Anfang an eine kleine Flamme unter der Retorte zu haben, damit durch die Strömung und Bewegung in der Flüssigkeit die zeitweilige Ansammlung einer größeren auf der Salpetersäure schwimmenden Oelschicht, wodurch eine sehr stürmische Reaction veranlaßt werden kann, vermieden werde. Während der ganzen Dauer der Oxydation entweicht neben den Oxyden des Stickstoffs auch Blausäure, die leicht durch den Geruch und die gewöhnlichen Reactionen erkannt werden kann, und in der Vorlage sammelt sich eine nicht unerhebliche Quantität, bei raschem Zufließenlassen bis $\frac{1}{4}$, von unangegriffenem Oel an, welches nacher in die Retorte zurückgegossen wird. Sobald bei fortgesetztem Erwärmen nur noch Spuren von Oel sich in der Kühlröhre zeigen und die Entwicklung von rothen Dämpfen fast aufgehört hat, gießt man den ganzen Retorteninhalt in ein größeres Gefäß und läßt ihn hier bis auf ungefähr 40° erkalten. Dabei wird das auf der Oberfläche schwimmende rothbraune Harz, welches bei Siedhitze eine derartig schaumige Beschaffenheit hat,

dafs es nicht leicht vor der Flüssigkeit getrennt werden kann, compact und die Flüssigkeit läfst sich leicht davon abgiefsen. Letztere wird abgedampft. Dabei tritt, wenn ungefähr das halbe Volumen erreicht ist, abermals eine starke, grofsentheils von Kohlensäure herrührende Gasentwicklung ein, die bei weiterem Verdampfen immer mehr zunimmt, so dafs schliesslich ein weifser Schaum die ganze Oberfläche bedeckt. Dann beobachtet man auch von Neuem das Auftreten rother Dämpfe. Entfernt man jetzt die Flüssigkeit vom Dampfbade, so sieht man, dafs sich eine nicht unerhebliche Menge eines weifsen Pulvers zu Boden gesetzt hat. Dieses besteht, wie die nähere Untersuchung zeigte, aus Terephthalsäure. Verdünnt man die Flüssigkeit jetzt mit dem gleichen Volumen Wasser, so scheidet sich noch etwas Terephthalsäure, aber gemengt mit einem hellgelben harzigen Körper ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wird wieder bis ungefähr zur Hälfte verdunstet und dann stehen gelassen. Nach etwa 12 Stunden hat sich dann meistens eine reichliche Menge von nahezu farbloser Oxalsäure abgeschieden *). Die Mutterlauge davon wird auf dem Wasserbade weiter eingedampft, bis die Salpetersäure nahezu ganz ausgetrieben ist und sich eine zähe Masse von Honigconsistenz gebildet hat. Dabei verflüchtigen sich Essigsäure und, dem Geruch nach zu urtheilen, auch Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt. Der dickflüssige weingelbe Rückstand wird mit Wasser verdünnt, in eine Flasche gebracht und durch häufiges Schütteln die Krystallisation beschleunigt. Nach 8 bis 14 Tagen hat sich

*) Bei 14 Operationen mit je $\frac{1}{4}$ Pfd. Oel und $2\frac{1}{4}$ Pfd. Säure wurden zusammen als erste Krystallisation 160 Grm. chemisch reiner Oxalsäure erhalten. Zuweilen und fast immer wenn in Folge des raschen Zusatzes des Oeles die Reaction sehr stürmisch verlaufen ist, scheidet sich anstatt der freien Oxalsäure ein saures Ammoniumsalz derselben ab.

die größte Menge der gebildeten Terebinsäure krystallinisch abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol kann sie leicht gereinigt werden.

Es ist oben erwähnt, daß sich bei der Oxydation als Nebenproduct eine harzige Masse bildet, von der die Flüssigkeit vor dem Eindampfen zu trennen ist. Eine gewisse Menge davon wurde für sich mit Salpetersäure weiter bis zur vollständigen Lösung oxydirt. Dazu war lange Behandlung und sehr viel Säure erforderlich und schließlicly wurde ziemlich viel Terephtalsäure, aber nur eine so kleine Menge von Terebinsäure erhalten, daß bei den späteren Darstellungen von der weiteren Verarbeitung des Harzes ganz abgesehen wurde.

Die Ausbeute an chemisch reiner Terebinsäure, welche nach dieser Methode erhalten wird, beträgt etwa 2 pC. vom Gewicht des angewandten Terpentins.

Nach der Publication der Notiz von Williams wurden zweimal je 1 Pfd. Terpentins nach der von ihm angegebenen Methode oxydirt. Die dabei gesammelten Erfahrungen lassen diese Methode weniger empfehlenswerth als die obige erscheinen, sie ist kostspieliger, weil sie mehr und concentrirtere Säure erfordert; die ganze Operation nimmt mehr Zeit in Anspruch und die Ausbeute ist eher geringer als größer. Als Nebenproducte waren dabei erhebliche Mengen von saurem oxalsaurem Ammonium und außerdem Toluylsäure und viel Terephtalsäure entstanden.

Die Bildung von Terephtalsäure, welche von Svanberg und Ekman und auch von Williams in Zweifel gezogen wurde, haben wir regelmäsig bei jedem Versuche beobachtet, der uns Terebinsäure lieferte, ja einige Beobachtungen scheinen sogar darauf hinzudeuten, daß die Bildung der beiden Säuren in einem gewissen genetischen Zusammenhang stehe; denn mehrere der anfänglich unter verschiedenen

Verhältnissen angestellten Versuche, bei welchen sich keine Terephthalsäure gebildet hatte, lieferten auch keine Terebinsäure.

Die Eigenschaften der Terebinsäure sind von früheren Forschern ziemlich genau angegeben. Aus heissem Wasser erhält man sie nur selten in wohl ausgebildeten Krystallen, leicht aber aus Alkohol in grossen glänzenden, durchsichtigen monoklinen Krystallen. Herr Prof. v. Reusch hat die Güte gehabt, diese Krystalle näher zu untersuchen und theilt uns darüber Folgendes mit :

„Die Krystalle der Terebinsäure sind monoklin. Geht man von einem monoklinen Hexäid $a b c$ (100) (010) (001) aus, in welchem die Flächen a und c senkrecht zu b stehen, während der stumpfe Winkel zwischen a und c wenig gröfser als ein rechter ist, so können die am Krystall auftretenden Flächen aufgefaßt werden als Abstumpfungen der Kanten $a c$ und $a_1 c$ einerseits und der vier Kanten $b c$ andererseits. Die Flächen erster Art seien r (101), r_1 (101), die der zweiten Art q (011). In der Zone $b c$ treten manchmal noch andere Flächen

auf, welche der Form (021) anzugehören scheinen.

Die Flächen spiegeln alle ziemlich unvollkommen; dagegen existirt ein ganz ausgezeichneter Blätterbruch nach c . In Plättchen nach c , die mit gröfster Leichtigkeit in beliebiger Feinheit abgespalten werden können, sieht man im Polari-

sationsinstrument eines der Ringsysteme sehr schön und die Lage der schwarzen Hyperbel zeigt sofort, daß die Medianebene xz auch das andere nicht sichtbare Ringsystem enthalten muß, daß daher die Ebene der optischen Axen mit der Medianebene zusammenfällt. Die Probe mit der Quarzplatte zeigt ferner, daß der Krystall optisch negativ ist. Der Umstand, daß auch in den dünnsten Plättchen das Ringsystem noch scharf gesehen wird, deutet auf intensive Doppelbrechung.

Gemessen wurden die Winkel $cr = 113^{\circ}34'$, $cr_1 = 112^{\circ}30'$, $cq = 117^{\circ}$. Die zwei ersten Winkel geben für den Winkel ω der Axen x und z den Werth $90^{\circ}38'$ und für das Verhältniß der auf x und z fallenden Krystallaxen $\frac{a}{c} = 0,4252$. Weiterhin folgt aus ω und dem Winkel cq das Verhältniß $\frac{c}{b} = 1,9627$. Setzt man aber $b = 1$, so kommt :

$$a : b : c = 0,8345 : 1 : 1,9627.$$

Bemerkenswerth ist, daß trotz der kleinen Abweichung der Krystalle vom rhombischen System doch die optischen Erscheinungen in prägnanter Weise auf monokline Structur hinweisen, eine Thatsache, die nach den Beobachtungen vom Rath's am Leucit und Hessenberg's am Perowskit auch für das reguläre System und das ihm nahe stehende quadratische ihr Analogon findet.“

Der Schmelzpunkt der Terebinsäure wurde constant bei 174° und die Angabe von Svanberg und Ekman, daß sie schon bei 100° anfangen, sich zu verflüchtigen, bestätigt gefunden.

Bei der Destillation zerfällt die Terebinsäure glatt und ohne Bildung von Nebenproducten in Kohlensäure und Brenzterebinsäure. 52 Grm. Terebinsäure lieferten 37 Grm. reiner Brenzterebinsäure, während die berechnete Menge 37,5 Grm.

beträgt. Es ist sehr zu empfehlen, die Destillation langsam und wenigstens zweimal auszuführen, weil das Destillat sonst noch unveränderte Terebinsäure und bei rascher Destillation oft so beträchtliche Mengen davon enthält, daß das Destillat beim Erkalten Krystalle abscheidet. Ueberhaupt ist es nicht ganz so leicht, wie es den Anschein hat, eine von Terebinsäure absolut freie Brenzterebinsäure zu erhalten. Da erstere mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, die Brenzterebinsäure sich aber beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade leicht und vollständig verflüchtigt, so läßt sich auf diese Weise leicht das Vorhandensein oder die Abwesenheit von Terebinsäure erkennen.

Die Eigenschaften der Brenzterebinsäure sind bisher nicht ganz richtig angegeben. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Ihr Geruch ist dem der Hydrosorbinsäure außerordentlich ähnlich. Sie siedet constant bei 207° [Quecksilber ganz im Dampf *]. Die Angabe von Rabourdin, daß sie bei -20° nicht erstarre, ist nicht richtig. Schon bei -8° erstarrt sie bei Berührung mit einem Glasstäbchen oder Platindraht vollständig zu einer weißen krystallinischen Masse und mit Hülfe einer Spur der erstarrten Masse lassen sich große Mengen der flüssigen Säure schon bei Temperaturen über 0° leicht zum Erstarren bringen. Der Schmelzpunkt der festen Säure liegt zwischen $+5$ und $+6^{\circ}$. Von der Hydrosorbinsäure unterscheidet sie sich außerdem wesentlich durch ihr höheres spezifisches Gewicht. Dasselbe wurde bei $26^{\circ} = 1,006$ gefunden.

Das spezifische Gewicht der Hydrosorbinsäure fanden wir früher $= 0,969$ bei 19° . Das ist an und für sich keine sehr große Differenz, aber sie ist deshalb so sehr charakteristisch,

*) Der Siedepunkt der Hydrosorbinsäure, auf die gleiche Weise und mit demselben Thermometer bestimmt, liegt bei $208,5^{\circ}$.

weil das specifische Gewicht des Wassers dazwischen liegt. Die Brenzterebinsäure sinkt im Wasser unter, während die Hydrosorbinsäure auf der Oberfläche schwimmt.

Einwirkung von Brom auf die Brenzterebinsäure.

Die Brenzterebinsäure unterscheidet sich von den homologen und isomeren Säuren wesentlich durch ihre geringe Neigung, Additionsproducte zu bilden. Fügt man zu einer Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff in einer Kältemischung oder bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge (1 Mol.) Brom für sich oder in Schwefelkohlenstoff gelöst allmähig hinzu, so tritt nur anfangs langsam Entfärbung ein, aber bevor noch ein Viertel des Broms hinzugesetzt ist, hört die Einwirkung dem Anschein nach ganz auf und auch bei längerem Stehen bei niedriger Temperatur ändert sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr. Während des Eintragens der Bromlösung beobachtet man höchstens ganz zuletzt das Auftreten von Spuren von Bromwasserstoff, läßt man die tiefgefärbte Mischung aber mehrere Tage stehen, so stößt sie, selbst wenn das Licht abgehalten und die Temperatur unter 0° war, Bromwasserstoffnebel aus. Wie gering die Einwirkung des Broms ist, ersieht man am deutlichsten aus den folgenden Zahlen: 20 Grm. reiner Brenzterebinsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst wurden in einer Kältemischung mit der berechneten Menge Brom, 28 Grm., gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusammengebracht und das Gemisch zwei Tage stehen gelassen, dann wurde der Schwefelkohlenstoff in einem Wasserbade von 50° mit Hülfe eines trockenen Luftstromes abdestillirt. Der Rückstand wog 28 Grm. Von den 28 Grm. Brom war demnach nur etwa $\frac{1}{4}$ in Action getreten und davon hatte noch ein großer Theil substituierend gewirkt, denn bei der Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff und die

ganze Ausbeute an krystallisirtem Additionsproduct betrug 1,6 Grm.

Nicht besser war das Resultat, als die Säure und das Brom direct ohne Schwefelkohlenstoff langsam in einer Kältemischung oder bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden.

In allen Fällen bildet das von Schwefelkohlenstoff und Brom befreite Product der Reaction ein dunkel weingelb gefärbtes, sehr dickflüssiges Liquidum, aus dem sich bei mehrtägigem Stehen, zuweilen erst nach Wochen, Krystalle ausscheiden. Diese lassen sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff leicht reinigen und sind das gewünschte Additionsproduct, eine *Dibromcapronsäure* $C^6H^{10}Br^2O^2$, wie die folgenden Analysen zeigen :

- I. 0,2071 Grm. gaben 0,2006 $CO^2 = 0,05471$ C, und 0,0749 $H^2O = 0,00832$ H.
 II. 0,2268 Grm. gaben 0,22 $CO^2 = 0,06$ C, und 0,0766 $H_2O = 0,00851$ H.
 III. 0,1821 Grm. gaben mit Natriumamalgam zersetzt 0,2497 AgBr = 0,10625 Br.
 IV. 0,2146 Grm. gaben 0,2923 AgBr = 0,12438 Br.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ⁶	72	26,23	26,41	26,45	—	—
H ¹⁰	10	3,65	4,02	3,75	—	—
Br ²	160	58,39	—	—	58,35	57,96
O ²	32	11,68	—	—	—	—
	274	100,00.				

Diese Verbindung krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in großen farblosen Krystallen, die bei 99° schmelzen *) und bei dieser Temperatur noch keine Zersetzung erleiden. In

*) In der vorläufigen Mittheilung über diese Versuche (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 649) ist in Folge eines Schreibfehlers der Schmelzpunkt unrichtig bei 55° angegeben.

kaltem Wasser ist sie unlöslich, beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einem Oel, welches sich, sobald das Wasser ins Kochen geräth, plötzlich offenbar unter Zersetzung auflöst; denn die Lösung bleibt beim nachherigen Erkalten klar.

Das eigenthümliche Verhalten der Brenzterebinsäure gegen Brom läßt sich nicht wohl anders erklären, als durch die Annahme, daß nachdem sich eine kleine Menge des Additionsproductes gebildet hat, der andere Theil der Säure eine Veränderung wahrscheinlich durch Polymerisirung erleidet, durch welche der weiteren Einwirkung des Broms eine Grenze gesetzt wird. Die sehr zähflüssige Masse, aus der sich die Krystalle des Dibromids ausgeschieden hatten, enthält, wenn überhaupt, jedenfalls nur sehr geringe Mengen von unveränderter Brenzterebinsäure. Als wir diese Masse, nachdem sie bei längerem Stehen keine Krystalle mehr abgeschieden hatte, nochmals mit viel überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff zusammenbrachten, fand nur eine sehr geringe Gewichtszunahme statt: 20 Grm. derselben nahmen nur um 3 Grm. zu und dem entsprechend wurde bei nachherigem Stehenlassen nur noch eine sehr geringe Menge von Krystallen erhalten. Als die dickflüssige Mutterlauge darauf der Destillation unterworfen wurde, entwickelten sich zunächst Ströme von Bromwasserstoffsäure, dann trat bei einer weit über dem Siedepunkt der Brenzterebinsäure liegenden Temperatur Sieden ein, es destillirte eine viel dünnere Flüssigkeit über und durch mehrmalige fractionirte Destillation liefs sich daraus eine beträchtliche Menge von Brenzterebinsäure wieder gewinnen. Augenscheinlich wurde diese aber während des Destillationsprocesses erst regenerirt. Diese Beobachtungen sprechen sehr dafür, daß beim Zusammentreffen der Brenzterebinsäure mit Brom neben der Bildung des Additionsproductes eine Polymerisirung stattfindet.

Versuche, aus dem Dibromid eine mit der Sorbinsäure isomerische Säure zu erhalten, ergaben ein nicht sehr befriedigendes Resultat. Einige Gramm des reinen Dibromids wurden mit überschüssigem alkoholischem Kali längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Das stark saure Destillat gab mit kohlen-saurem Baryum neutralisirt ein leicht lösliches Baryumsalz, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Selbst beim freiwilligen Verdunsten hinterließ die Lösung nur eine farblose Kruste.

0,3548 Grm. dieses Salzes gaben 0,2235 SO^4Ba , entsprechend 37,05 Ba.

Die Formel $(\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2)^2\text{Ba}$ verlangt 38,16 pC. Ba. Das Salz hatte demnach wahrscheinlich diese Zusammensetzung, war aber nicht ganz rein. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure bildete eine weiße krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse, deren Schmelzpunkt bei 93 bis 96° gefunden wurde.

Die geringe Ausbeute, welche wir von dieser Säure erhielten, deutet darauf hin, daß die Reaction wenig glatt verläuft.

Dieses und die Schwierigkeit, das Dibromid in etwas größerer Menge zu erhalten, zwangen uns, von der weiteren Verfolgung der Reaction abzusehen.

Bromwasserstoffsäure in bei 0° gesättigter wässriger Lösung löst die Brenzterebinsäure leicht unter Freiwerden von Wärme, vereinigt sich damit aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°. Auch dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der isomeren Hydrosorbinsäure, die sich, wie wir demnächst ausführlich mittheilen werden, äußerst leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit

Bromwasserstoff vereinigt. Williams giebt an, er habe durch Erhitzen von Brenzterebinsäure mit Bromwasserstoff eine kleine Menge einer krystallisirten Verbindung erhalten. Dasselbe Resultat ergaben auch unsere Versuche, aber bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß diese krystallisirte Verbindung Terebinsäure war, von der die zu dem Versuch benutzte Brenzterebinsäure, trotz zweimaliger Destillation, noch eine kleine Menge enthalten hatte. Wir vermuthen, daß dasselbe bei der von Williams benutzten Säure der Fall war.

Umwandlung der Brenzterebinsäure in Isocaproonsäure.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam läßt sich die Brenzterebinsäure nicht in Capronsäure verwandeln. Nach dreitägigem unausgesetztem Behandeln der wässerigen Lösung mit immer neuen Quantitäten des Amalgams war die Saure vollkommen unverändert geblieben. Zu demselben Resultate ist auch Williams gekommen. Die Umwandlung gelingt aber, wenngleich nicht ohne Schwierigkeiten, durch Erhitzen mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur. Es ist, wie directe Versuche zeigten, erforderlich, daß die Jodwasserstoffsäure stark rauchend ist — die bei 127° siedende Säure wirkt kaum ein — und daß eine Temperatur von wenigstens 170°, am Besten aber von 190° erreicht wird. Das beste Resultat ergab sich, als 2,5 bis 3 Grm. Brenzterebinsäure mit 15 Grm. einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure und 0,5 Grm. rothem Phosphor in Röhren 6 bis 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt wurden. Der Röhreninhalt ist dann nachher von freiem Jod tief gefärbt und aus der vor dem Erhitzen ganz homogenen Flüssigkeit hat sich eine Oelschicht abgeschieden, die auf der Jodwasserstoffsäure schwimmt, weniger stark als diese gefärbt ist und dem Volume nach ungefähr der angewandten Brenzterebinsäure entspricht. Beim Oeffnen der Röhren ist grofse

Vorsicht zu beachten; sie enthalten ein explosives Gasgemisch, offenbar Knallgas, und explodiren beim Anblasen vor der Lampe regelmässig mit solcher Gewalt, dass das Glas vollständig zerschmettert wird und der Inhalt verloren geht; man darf sie nur durch Anfeilen und Abschlagen der Spitze öffnen.

Um die gebildete Capronsäure zu gewinnen, kann man die obere Schicht mit einer Pipette abnehmen und für sich weiter verarbeiten, bequemer aber ist es, den ganzen Röhreninhalt in viel Wasser zu gießen, etwas rothen Phosphor hinzuzusetzen, um das freie Jod wegzunehmen und dann unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers abzudestilliren. Man erhält so ein farbloses, stark saures, nach Capronsäure riechendes Destillat, in welchem Oeltropfen schwimmen, die aber nur theilweise aus Capronsäure bestehen, denn beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium lösen sie sich nicht vollständig auf. Wenn man, anstatt in der angegebenen Weise zu verfahren, von dem Röhreninhalte direct das abgeschiedene Oel trennt, dieses mit wenig Wasser wascht und dann mit kohlensaurem Natrium behandelt, so sieht man ebenfalls, dass es sich nur zu einem geringen Theile auflöst. Ueber die Natur dieses indifferenten Productes haben wir keinen genügenden Aufschluss erlangen können. Es ist leicht flüchtig mit den Wasserdämpfen und kann deshalb leicht durch Destillation der alkalischen Flüssigkeit gewonnen werden. Wir haben es bei der Verarbeitung einer Anzahl von Röhren gesammelt und erhielten so eine nicht ganz unbeträchtliche Menge eines vollständig wasserhellen Oeles, welches schwerer als Wasser war und dessen Geruch auf das Vorhandensein zusammengesetzter Aether hindeutete. Das Product war indeß nicht einheitlich, denn bei der Destillation ging es zwischen 150 und 220° über und die einzelnen zwischen je 10 Graden aufgefangenen Fractionen waren an Quantität nahezu

gleich. Zu einer Trennung durch systematische fractionirte Destillation reichte aber die Quantität nicht aus.

Die Säure wurde aus dem Natriumsalze auf die gewöhnliche Weise abgeschieden und entwässert. Sie destillirte vollständig, vom ersten bis zum letzten Tropfen, zwischen 199 und 199,5° (Quecksilber ganz im Dampf) über. Das ist genau der Siedepunkt der aus Gährungsamylalkohol bereiteten Isocaprönsäure, der nach Lieben und Rossi *) bei 199,7° liegt. Ihr Geruch ist von dem der Isocaprönsäure nicht zu unterscheiden. In einer Kältemischung von -18° erstarrte sie nicht.

0,1942 Grm. gaben 0,4436 $\text{CO}^2 = 0,1209 \text{ C}$, und 0,1781 $\text{H}^2\text{O} = 0,0198 \text{ H}$.

	Berechnet		Gefunden
C ⁶	72	62,07	62,28
H ¹²	12	10,34	10,20
O ²	32	27,59	—
	116	100,00.	

Da wir aus der Constitution der erhaltenen Caprönsäure einen Rückschluss auf die Constitution der Brenzterebinsäure und Terebinsäure machen wollten, durften wir unsere Untersuchung nicht auf die freie Säure beschränken. Der Schluss, dass unsere Säure mit der Isocaprönsäure identisch sein müsse, weil im Siedepunkt, Geruch und anderen Eigenschaften keine Verschiedenheit zu erkennen war, schien uns zu gewagt zu sein. Wir haben deshalb noch das Calcium- und das Baryumsalz unserer Säure genau untersucht und mit den entsprechenden Salzen der Säure aus Gährungsamylcyanür verglichen.

Calciumsalz. — Das Salz krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in langen farblosen glänzenden

*) Diese Annalen 159, 76.

Prismen, die in siedendem Wasser leichter, wenngleich nicht sehr viel leichter als in kaltem Wasser löslich sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche genau mit der Formel $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + 3H^2O$ übereinstimmen.

0,1459 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° rasch 0,0245 Wasser und gaben 0,0614 $SO^4Ca \equiv 0,01806 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
2 $(C^6H^{11}O^2)$	230	70,98	—
Ca	40	12,35	12,38
3 H^2O	54	16,67	16,79
	324	100,00.	

Löslichkeitsbestimmung. — Wir haben dabei einen andern Weg eingeschlagen als Lieben und Rossi, die eine abgewogene Menge der Lösung verdampfen ließen und das Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes ermittelten. Nach unseren Erfahrungen ist es nicht möglich, auf diese Weise genaue Zahlen zu erhalten, weil sowohl beim Baryum- wie beim Calciumsalz das Gewicht des Rückstandes überhaupt nicht constant wird. Die Salze zersetzen sich bei 100° etwas, riechen nach der Säure und selbst nach 36 stündigem Erhitzen, wobei in Intervallen von 1½ bis 3 Stunden gewogen wurde, fand immer noch eine Gewichtsabnahme statt. Wir lösten das durch die Analyse als rein erkannte, gut krystallisirte Salz in heißem Wasser, ließen die Lösung über Schwefelsäure wenigstens 24 Stunden, immer aber so lange stehen, bis reichliche Krystallisation eingetreten war, filtrirten dann rasch durch ein trockenes Filtrum, bestimmten in einer abgewogenen Menge der Lösung den Metallgehalt und berechneten daraus die Menge des gelösten Salzes. So ergaben :

18,2051 Grm. der bei 21° gesättigten Calciumsalzlösung 0,2073 CaO , entsprechend 0,9995 wasserfreiem capronsäurem Calcium. In 100 Theilen der bei 21° gesättigten Lösung sind demnach 5,48 Grm. wasserfreies Salz enthalten.

Lieben und Rossi *) fanden für das Calciumsalz der Isocaprönsäure die gleiche Formel $(C^6H^{11}O^2)_2Ca + 3H^2O$, aber hinsichtlich der Löslichkeit stimmen unsere Beobachtungen mit den ihrigen durchaus nicht überein. Nach ihnen enthalten 100 Theile der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung 11,3 Theile wasserfreies Salz, d. i. mehr als das Doppelte der von uns gefundenen Quantität.

Baryumsalz. — Es krystallisirt, wie auch Lieben und Rossi vom isocaprönsauren Salz angeben, viel weniger gut und leicht als das Calciumsalz. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet es sich meistens in schuppigen Massen ab, die schon bei gewöhnlicher Temperatur schwach nach der Säure riechen.

0,2499 Grm. des lufttrockenen Salzes so lange auf 100° erbitzt, bis sie nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen nur noch eine Abnahme von 0,0004 zeigten, verloren 0,0113 H^2O und gaben 0,1513 $SO^4Ba = 0,08896 Ba$.

Diese Zahlen passen gut für die Formel $(C^6H^{11}O^2)_2Ba + H^2O$:

	Berechnet		Gefunden
$2(C^6H^{11}O^2)$	230	59,74	—
Ba	137	35,59	35,60
H^2O	18	4,67	4,52
	385	100,00.	

Löslichkeitsbestimmung. — Dieselbe wurde in der gleichen Weise wie beim Calciumsalz ausgeführt.

I. 4,064 Grm. der bei $17,5^\circ$ gesättigten Lösung gaben 0,4931 SO^4Ba , entsprechend 0,7766 wasserfreiem caprönsaurem Baryum.

100 Theile der Lösung enthielten danach 19,11 Theile wasserfreies Salz.

II. 9,1906 Grm. der bei 22° gesättigten Lösung gaben 1,0729 SO^4Ba , entsprechend 1,6899 wasserfreiem caprönsaurem Baryum.

100 Theile der Lösung enthielten danach 18,4 Theile wasserfreies Salz.

*) Diese Annalen 165, 123.

Diese Betrachtungen weichen noch mehr als beim Calciumsalz von den Angaben von Lieben und Rossi ab. Nach ihnen enthält das lufttrockene Salz 2 Mol. Krystallwasser und die Löslichkeit fanden sie wieder fast doppelt so groß: In 100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung 34,65 Th. wasserfreies Salz. Die Differenzen sind so groß, daß wenn die Angaben von Lieben und Rossi richtig sind, trotz der sonstigen großen Aehnlichkeit von einer Identität unserer Säure mit der aus gewöhnlichem Amylcyanür nicht die Rede sein konnte. Es lag uns natürlich daran, sicheren und bestimmten Aufschluß über diese Frage zu erhalten und da wir keine Veranlassung hatten, die sonst so exacten Angaben Lieben's irgendwie in Zweifel zu ziehen, blieb uns nichts Anderes übrig, als eine Wiederholung sämtlicher Versuche mit der aus Amylcyanür bereiteten Isocaproensäure.

Die Säure, welche zu diesen Versuchen diente, war in der bekannten Fabrik von Kahlbaum in Berlin bereitet und von uns durch oft wiederholte sorgfältige fractionirte Destillation gereinigt. Sie destillirte vollständig zwischen 199,5 und 200° über. Im Geruch und allen anderen Eigenschaften war eine Verschiedenheit von der Säure aus Brenzterebinsäure nicht wahrzunehmen.

Calciumsalz. — Es glich äußerlich in jeder Hinsicht dem oben beschriebenen Salz.

I. 0,264 Grm. verloren bei 100° 0,0436 H²O und gaben 0,1114 SO⁴Ca = 0,03276 Ca.

II. 0,2125 Grm. verloren bei 100° 0,0348 H²O und gaben 0,0898 SO⁴Ca = 0,02626 Ca.

III. 0,1253 Grm. verloren bei 100° 0,0208 H²O und gaben 0,0529 SO⁴Ca = 0,01556 Ca.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
2 (C ⁶ H ¹¹ O ²)	230	70,98	—	—	—
Ca	40	12,35	12,41	12,36	12,42
3 H ² O	54	16,67	16,52	16,38	16,60
	324	100,00.			

Diese Analysen zeigen, daß das Salz vollkommen rein war und daß das Calciumsalz die von Lieben und Rossi angegebene und auch von uns für das Salz aus der Brenzterebinsäure gefundene Zusammensetzung hat.

Löslichkeitsbestimmung.

- I. 29,2671 Grm. der bei 6° gesättigten Lösung gaben 0,3619 CaO, entsprechend 1,7431 wasserfreiem capronsaurem Calcium.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 5,95 Theile wasserfreies Salz.

- II. 31,2634 Grm. einer anderen bei 6° gesättigten Lösung gaben 0,9372 SO^4Ca , entsprechend 1,8606 wasserfreiem capronsaurem Calcium.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 5,95 Theile wasserfreies Salz.

- III. 30,0725 Grm. einer bei 3° gesättigten Lösung gaben 0,9506 SO^4Ca , entsprechend 1,8872 wasserfreiem capronsaurem Calcium.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 6,27 Theile wasserfreies Salz.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich also sehr annähernd dieselbe Löslichkeit, wie die für das Salz aus Brenzterebinsäure gefundene (5,48 Th. in 100 Th. Lösung). Man könnte gegen sie den Einwand erheben, daß sie bei viel niedrigerer Temperatur als die früheren und als die von Lieben und Rossi ausgeführt sind. In der Jahreszeit, in welcher diese Controlversuche gemacht wurden, war nur im Keller eine längere Zeit constante Temperatur zu erzielen; ein Raum, in welchem wir eine Temperatur von 18° constant erhalten konnten, stand nicht zu unserer Verfügung. Für denjenigen, der sich einige Zeit mit diesen Salzen beschäftigt hat, ist dieser Einwand jedoch nur von geringer Bedeutung, denn die Löslichkeit der Salze bei verschiedenen Temperaturen ist nicht so sehr verschieden, scheidet doch selbst die bei 100° gesättigte Lösung beim Erkalten nur eine kleine Menge des gelösten Salzes ab. Nichts destoweniger hielten wir es

doch für wünschenswerth, auch diesen Einwand zu beseitigen. Wir warteten den Sommer ab und wiederholten die Bestimmung.

2,837 Grm. der bei 20° gesättigten Lösung gaben 0,0831 SO^4Ca , entsprechend 0,165 wasserfreiem capronsäurem Calcium.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 5,82 Theile wasserfreies Salz.

Die Temperaturdifferenz von 6 und 20° ist also ohne wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit.

Baryumsalz. — Nur bei warmer Zimmertemperatur bildeten sich zuweilen deutliche Krystalle, meistens schied es sich beim freiwilligen Verdunsten in undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche der Lösung ab.

Eine directe Krystallwasserbestimmung ist nicht wohl möglich, weil das Salz bei 100° außer Wasser auch freie Säure verliert und beständig an Gewicht abnimmt. Wir wollen nur die Zahlen von einem der vielen Versuche anführen, um zu zeigen, wie es ganz der Willkür überlassen ist, aus dem Gewichtsverlust 1, 2 oder mehr Molecule Krystallwasser zu berechnen.

Gewicht des abgewogenen luftgetrockneten Salzes 0,2335 Grm.

Gewicht des Tiegels mit Salz 16,8016 „

Nach 2 stündigem Erwärmen auf 100° = 16,7894 Grm.

„ 2	„	„	„	„	= 16,7872	„
„ 2 $\frac{1}{2}$	„	„	„	„	= 16,7836	„
„ 2 $\frac{1}{4}$	„	„	„	„	= 16,7789	„
„ 3 $\frac{1}{4}$	„	„	„	„	= 16,7712	„
„ 5	„	„	„	„	= 16,7694	„
„ 3	„	„	„	„	= 16,7676	„
„ 3	„	„	„	„	= 16,7675	„
„ 2 $\frac{1}{2}$	„	„	„	„	= 16,7673	„
„ 5	„	„	„	„	= 16,766	„

Uns ist es nicht möglich, aus diesen Zahlen zu ersehen, wann das Salz wasserfrei war. Unter diesen Umständen blieb nichts Anderes übrig, als aus dem Metallgehalt des luft-

trockenen Salzes einen Rückschluss auf die Menge von Krystallwasser zu machen. Von den folgenden Bestimmungen ist jede mit einer anderen Krystallisation ausgeführt.

- I. 0,2817 Grm. gaben 0,1391 SO^4Ba = 0,08179 Grm. = 35,30 pC. Ba.
- II. 0,2385 " " 0,1364 " = 0,0802 " = 34,34 " "
- III. 0,2104 " " 0,1229 " = 0,07226 " = 34,34 " "
- IV. 0,1158 " " 0,0674 " = 0,03963 " = 34,22 " "

Die Formel des capronsauren Baryums mit 1 Mol. H^2O verlangt 35,59 pC. Ba, die Formel mit 2 Mol. H^2O 33,99 pC. Ba.

Von den Bestimmungen pafst, wie man sieht, die erstere, eben so wie die des Salzes aus Brenzterebinsäure, auf 1 Mol. Krystallwasser, die übrigen aber deuten auf ein etwas verwittertes Salz mit 2 Mol. Wasser, oder auf ein Gemenge zweier Salze mit 1 und mit 2 Mol. Krystallwasser hin. Lieben und Rossi scheinen das Salz mit $2\text{H}^2\text{O}$ rein unter Händen gehabt zu haben.

Löslichkeitsbestimmung.

- I. 21,513 Grm. der bei 6° gesättigten Lösung gaben 2,4086 SO^4Ba , entsprechend 3,7938 wasserfreiem capronsaurem Baryum.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 17,63 Theile wasserfreies Salz.

- II. 11,6494 Grm. der bei $3\frac{1}{2}^\circ$ gesättigten Lösung gaben 1,4033 SO^4Ba , entsprechend 2,2103 wasserfreiem capronsaurem Baryum.

Danach enthalten 100 Theile der Lösung 18,97 Theile wasserfreies Salz.

Auch diese Resultate stimmen hinreichend genau mit den für das Salz aus Brenzterebinsäure gefundenen (18,4 und 19,11 Th. in 100 Th. Lösung) überein, weichen aber von den Angaben Lieben's und Rossi's sehr weit ab. Die Temperaturdifferenzen kommen hier noch weniger in Betracht, als beim Calciumsalz, da die heifs gesättigte Lösung beim Erkalten Nichts abscheidet und nach Lieben und Rossi das Salz in warmem Wasser sogar etwas schwerer löslich, als in kaltem sein soll.

Wir wissen uns über die Ursache der Abweichung unserer Bestimmungen von denen von Lieben und Rossi keine hinreichende Rechenschaft zu geben; möglich ist es, daß sie in einer Verschiedenheit des benutzten Amylalkohols, einem verschiedenen Gehalt desselben an optisch-activem und in-activem Alkohol liegt, wahrscheinlicher aber erscheint es uns, daß Lieben und Rossi übersättigte Lösungen unter Händen gehabt haben. Das sind übrigens Fragen, die unserer Untersuchung ganz fern liegen; wir hatten durchaus nicht die Absicht, die Isocaprinsäure aus Amylcyanür in den Bereich unserer Arbeit hineinzuziehen, wir mußten diese Versuche, welche uns sehr viel Zeit gekostet haben, nur ausführen, um Klarheit zu erhalten, und weil wir die Angaben von Lieben und Rossi nicht leichtfertig in Zweifel ziehen wollten.

Dieser Zweck ist erreicht. Die Versuche lassen keinen Zweifel, daß die Säure aus Brenzterebinsäure vollkommen identisch mit der aus Gährungsamylcyanür ist.

Constitution der Brenzterebinsäure, Terebinsäure und Diaterebinsäure.

Die Umwandlung der Brenzterebinsäure in Isocaprinsäure und die von Williams studirte Spaltung derselben mit schmelzendem Kalihydrat in Isobuttersäure und Essigsäure zeigen deutlich, daß ihr die Constitutionsformel

zukommt. Aus dieser Formel läßt sich unter Berücksichtigung der seit längerer Zeit bekannten Thatsachen leicht die Constitution der Terebinsäure ableiten. Die Terebinsäure, $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4$, ist einbasisch, liefert aber beim Behandeln mit starken Basen Salze der in isolirtem Zustande bis jetzt nicht bekannten zweibasischen Diaterebinsäure, $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^5$, aus denen

durch stärkere Säuren wieder Terebinsäure abgeschieden wird. Nach diesem Verhalten muß die Terebinsäure als ein lactidartiges Anhydrid der Diaterebinsäure angesehen werden und für die letztere Säure ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel

Die Diaterebinsäure ist danach eine gesättigte dreiatomige zweibasische Säure, homolog mit der Aepfelsäure. Sie ist eine *Oxypimelinsäure* und steht sehr wahrscheinlich in naher Beziehung zu der von Kachler *) aus dem mit dem Terpentinöl nahe verwandten Campher durch Schmelzen von Camphersäure mit Kalihydrat erhaltenen Pimelinsäure.

Beim Freiwerden aus ihren Salzen spaltet sich die Diaterebinsäure in Wasser und ein Anhydrid :

Dieses Anhydrid ist die Terebinsäure. Beim Behandeln mit Wasser oder kohlensauren Salzen wird die Anhydridbindung nicht aufgehoben, wohl aber beim Behandeln mit starken freien Basen.

Von der Terebinsäure spaltet sich bei der trockenen Destillation ein Molecul Kohlensäure ab; dadurch wird die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome veranlaßt und es entsteht die Brenzterebinsäure :

Diese Formeln geben vollständige, klare Rechenschaft über das sehr eigenthümliche, bislang unverständliche chemische Verhalten dieser Körper. Ob die Hydroxylgruppe und

*) Diese Annalen **169**, 168.

die Carboxylgruppe, welche bei der Bildung der Brenzterebinsäure austreten, so wie in den Formeln angenommen oder umgekehrt vertheilt sind, wird sich schwer entscheiden lassen. Die Leichtigkeit, mit welcher sich 1 Mol. Kohlensäure abspaltet, spricht einigermaßen dafür, daß die beiden Carboxylgruppen, wie in der Isobernsteinsäure, Aethylmalonsäure u. s. w., die sich eben so verhalten, mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Worin aber die Ursache liegt, daß die Diaterebinsäure und gewisse andere Oxysäuren (Oxyitaconsäure, Oxyhydromuconsäure, Oxycamphersäure und die bromhaltigen Derivate der Piperinsäure) mit so merkwürdiger Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser in lactidartige Anhydride übergehen, muß erst durch weitere eingehende Forschungen ermittelt werden. Daß die Terebinsäure, die Aconsäure, die Paraconsäure, die Muconsäure und Wreden's sogenanntes Oxycamphersäureanhydrid analog constituirte Anhydride von zweibasisch-dreiatonigen Säuren sind, halten wir für zweifellos.

Es schien möglich, daß bei der Zersetzung diaterebinsaurer Salze durch Säuren die Diaterebinsäure selbst in Freiheit gesetzt werde, und daß die Spaltung derselben erst beim Erwärmen oder Verdampfen der Lösung stattfinde. Wir zersetzten, um diese Vermuthung zu prüfen, eine kalt bereitete sehr verdünnte Lösung von diaterebinsaurem Baryum unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit verdünnter Salzsäure, schüttelten die klare Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus und ließen die ätherische Lösung verdampfen. Es hinterblieb ein geringer Rückstand, der nur aus Terebinsäure bestand.

Um die Hydroxylgruppe in der Diaterebinsäure direct nachzuweisen, stellten wir, den Angaben von Svanberg und Ekman n folgend, den Aether der Diaterebinsäure dar. Reines trockenes diaterebinsaures Silber, erhalten durch Füllen von diaterebinsaurem Baryum mit neutralem salpetersaurem

Silber, wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Jodathyl und mit wasserfreiem Aether in der Kälte zusammengebracht. Die Einwirkung begann erst nach einiger Zeit; nach 24stündigem Stehen war kein unverändertes Silbersalz mehr wahrnehmbar. Die ätherische Lösung wurde darauf abfiltrirt und der Rückstand mit wasserfreiem Aether nachgewaschen. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterblieb der Diaterebinsäureäther mit den von Svanberg und Ekman angegebenem Eigenschaften als wasserhelle dicke Flüssigkeit. Chloracetyl wirkte auf diesen Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch ein und es entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem die Reaction vorüber war, wurde das überschüssige Chloracetyl aus dem Wasserbade abdestillirt. Es blieb eine farblose Flüssigkeit zurück, die nicht wohl etwas Anderes als der Aether einer Acetyldiaterebinsäure sein kann. Die Verbindung erwies sich aber in so hohem Grade unbeständig, daß sie nicht genauer untersucht werden konnte. An feuchter Luft zersetzte sie sich rasch und selbst beim Verweilen im Exsiccator schied sie nach kurzer Zeit Krystalle von Terebinsäure aus, während gleichzeitig der charakteristische Geruch des Essigäthers auftrat.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf diaterebinsaures Baryum wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

In der Hoffnung, daß die gelöste Terebinsäure sich in gewisser Hinsicht wie die Diaterebinsäure verhalten und durch Reductionsmittel zu Pimelinsäure reducirt werde, erhitzen wir sie mit der 5- bis 7fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 170°, nachdem wir gefunden hatten, daß bei niedrigerer Temperatur keine wesentliche Zersetzung stattfand. Die Terebinsäure war dadurch vollständig zersetzt, aber die Reaction war der Hauptsache nach in anderer Weise verlaufen. Alle Röhren

öffneten sich unter starkem, von Kohlensäure herrührendem Druck und in allen hatte sich eine ölige Schicht abgeschieden, die im Wesentlichen aus Isocaprönsäure bestand. Ein Silbersalz, welches aus der mit Wasser abdestillirten Säure bereitet wurde, ergab 48,9 pC. Ag, während die Formel des capronsauren Salzes 48,4 pC. verlangt.

Die Lösung, welche nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure zurückblieb, wurde mit schwefliger Säure entfärbt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach der Verflüchtigung des Aethers eine dicke Flüssigkeit, aus der sich nach längerer Zeit Krystalle abschieden. Diese waren in Aether und auch in Wasser leicht löslich, bestanden also nicht aus unveränderter Terebinsäure. Der Schmelzpunkt der durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigten Krystalle wurde einmal zwischen 109 und 112°, ein anderes Mal zwischen 110 und 114° gefunden. Kachler's Pimelinsäure schmilzt bei 114°. Es ist danach wahrscheinlich, daß ein geringer Theil der Terebinsäure wirklich zu Pimelinsäure reducirt worden ist, aber mit Sicherheit können wir das nicht behaupten, da die sehr geringe Menge von Säure, welche wir aus 6 Grm. Terebinsäure erhalten hatten, zu weiteren Versuchen nicht ausreichte. Die Hauptmenge der Terebinsäure hatte sich jedenfalls zunächst in Kohlensäure und Brenzterebinsäure gespalten und letztere war durch die Jodwasserstoffsäure in Isocaprönsäure verwandelt.

Auch beim Erhitzen mit Wasser allein in engen Röhren spaltet sich die Terebinsäure schon bei 150° in Brenzterebinsäure und Kohlensäure.