

367. Ferd. Tiemann und F. W. Semmler: Ueber ein Methoäthylheptanonolid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Gelegentlich der Aboxydation des Pinens¹⁾ gelangten wir zu einem schön krystallisirenden Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, welcher schon jetzt näher beschrieben werden soll, da er kein directes Oxydationsproduct des Pinens ist, sondern von der Oxydation einer dem Pinen beigemengten Verbindung herrührt.

Rohes Pinen, mehrfach mit Natrium erhitzt, bei ca. 157° siedend, wurde mit Kaliumpermanganat (1 Mol. Pinen auf 2 Mol. $KMnO_4$) in sehr verdünnter Lösung oxydirt. Nach beendeter Oxydation und nach Einleiten von Kohlensäure wurden zunächst das unangegriffene Pinen und leicht flüchtige neutrale Oxydationsproducte durch Destillation mit Wasserdämpfen verjagt. Die vom Manganschlamme abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volum eingedampft und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um die indifferenten Producte, soweit sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig waren, zu entfernen. Nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung wurden die gebildeten organischen Säuren in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt.

In die Sodalösung geht zumal Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, und im Aether bleiben etwaige durch Wasserabspaltung aus Oxysäuren entstandene Lactone zurück.

Der bei dem Abdestilliren des Aethers bleibende ölige Rückstand wurde im luftverdünnten Raume gesiedet und dabei eine unter 21 mm Druck zwischen $205-210^{\circ}$, übergehende Hauptfraction erhalten. Die Fraction zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren. Man nimmt sie in Wasser auf und schüttelt mit Chloroform aus. Bei dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine gut krystallisirende, nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Verbindung vom Schmelzpunkt $63-64^{\circ}$ zurück.

Analyse: Ber. Procente: C 65.21, H 8.66.
Gef. » » 64.96, » 8.66.

Die soeben beschriebene, ihrer Darstellungsweise nach als Lacton anzusprechende Verbindung erwies sich in der That als solches bei der alkalimetrischen Probe, da sie, bei gewöhnlicher Temperatur neutral, bei dem Titiren in der Wärme auf 1 Mol. $C_{10}H_{16}O_3$ genau 1 Mol. Natriumhydrat verbrauchte. Die bei $63-64^{\circ}$ schmelzende Substanz liefert bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein nach der Formel $C_{10}H_{16}O_2(NOH)$ zusammengesetztes, nach einiger Zeit krystallinisch

¹⁾ Vgl. diese Berichte 28, 1344.

erstarrendes Oxim, welches aus einem Gemenge stereoisomerer Oxime zu bestehen scheint, da es bei dem Umkrystallisiren unter verschiedenen Bedingungen Krystalle liefert, die etwas abweichende Schmelzpunkte zeigen.

Wir haben eine bei $80-81^{\circ}$ schmelzende Krystallisation analysirt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3$.

Procente: N 7.04.

Gef. » » 7.11.

Die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ reducirt zwar Silberlösung, ist aber durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser nicht in eine Säure von der Formel $C_{10}H_{16}O_4$ überzuführen. Durch Brom und Natronlauge wird daraus Bromoform, bezw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten und gleichzeitig eine in Wasser lösliche Säure gebildet, welche ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel bildet. Es ist indessen nicht leicht, auf diesem Wege zu einer einheitlichen chemischen Verbindung zu gelangen. Vielmehr entstehen meist Producte, welchen grössere oder geringere Mengen von Terpenylsäure beigemengt sind. Wir haben das Silbersalz einer bei vorsichtiger Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf die Verbindung $C_{10}H_{16}O_3$ erhaltenen Säure analysirt und sind dabei zu folgenden Zahlen gelangt:

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}Ag_2O_5$.

Procente: C 25.84, H 3.33, Ag 51.67.

Gef. » » 24.96, » 3.07, » 50.56.

Dagegen hat das Silbersalz, welches aus einer bei stärkerer Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium erhaltenen Säure dargestellt wurde, Zahlen geliefert, wie sie das Silbersalz der, der Terpenylsäure entsprechenden Diaterpensäure verlangt:

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}Ag_2O_5$.

Procente: C 23.87, H 2.97, Ag 53.46.

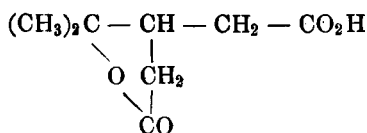
Gef. » » 23.45, » 3.04, » 53.43.

Die zuerst angeführten Zahlen stimmen nicht scharf auf das Silbersalz der erwarteten zweibasischen Säure $C_9H_{16}O_5$, weisen aber mit Sicherheit darauf hin, dass bei der Abspaltung von Bromoform aus dem Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ zunächst eine Lactonsäure von der Formel $C_9H_{14}O_4$ entsteht, welche bei der Behandlung mit Alkalihydrat in eine Oxyssäure von der Formel $C_9H_{16}O_5$ übergeht.

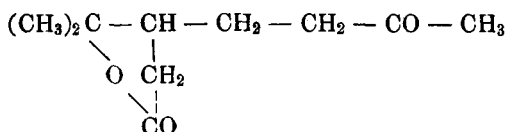
Bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die bei $63-64^{\circ}$ schmelzende Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ nahezu quantitativ in Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, übergeführt.

Aus den geschilderten Umwandlungen glauben wir folgern zu dürfen, dass die nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Ver-

bindung das Methylketon einer einfachen Homologen der Terpenylsäure ist. Der Terpenylsäure wird jetzt allgemein¹⁾ die Formel:



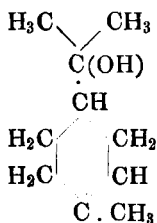
zugeschrieben. Trifft diese Formel zu, so muss der bei 63—64° schmelzenden Verbindung die Formel:



zukommen. Wir bezeichnen sie daher unter dem Vorbehalt der Richtigkeit der Terpenylsäureformel im Sinne der neueren Nomenclatur als

Metho-3ⁱ-äthyl-3-heptanon-6-olid-1.3ⁱ.

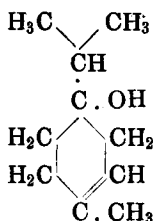
Das beschriebene Methoäthylheptanonolid ist, wie schon bemerkt wurde, ein Nebenproduct von der durch Kaliumpermanganat bewirkten Aboxydation des rohen Pinens; es entsteht nicht, wenn man völlig reines Pinen vorsichtig abbaut, und muss mithin aus einem Umwandlungsproduct bzw. einer Beimengung des rohen Pinens sich gebildet haben. Ueber die Natur dieses Umwandlungsproductes bzw. dieser Beimengung hat die Ermittlung willkommene Fingerzeige gegeben, dass das von uns beschriebene Methoäthylheptanonolid identisch mit der von O. Wallach¹⁾ durch Oxydation von Terpeneol erhaltenen Verbindung von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ist. Wenn aber die von uns für das Methoäthylheptanonolid abgeleitete Formel zutrifft, so ergibt sich ohne Weiteres, dass für das feste Terpeneol die Formel:



¹⁾ Siehe L. B. Schryver, Journ. Chem. Soc. (1893) 63, 1327; O. Wallach, Ann. d. Chem. 259, 322 und Fittig und Wolff (Wolff's Inaug.-Dissert. Strassburg 1894).

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 150.

in Betracht zu ziehen ist, welche im Widerspruch mit der bisher für das Terpeneol angenommenen Formel:



steht. Wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um diesen Widerspruch aufzuklären, und werden über die Ergebnisse derselben demnächst berichten.

Berlin und Greifswald, im Juli 1895.

368. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Oxydation von Terpin, Terpinhydrat und Terpeneol.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die vorstehende Abhandlung veranlasst uns, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche wir bei der Umwandlung von Terpeneol in Terpin bezw. Terpinhydrat und bei der Aboxydation der genannten Verbindungen gemacht haben.

Das feste Terpeneol lässt sich unschwer in Terpinhydrat zurückverwandeln, wenn man es, mit etwas Benzol gemischt, um es flüssig zu erhalten, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure schüttelt. Der Process gelangt in fünf Tagen zu Ende. Die Ausbeuten an Terpinhydrat sind quantitativ.

Etwas länger, ca. 8—10 Tage, dauert die völlige Umwandlung des flüssigen Terpeneols in Terpinhydrat, welche sich ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure bewirken lässt. Auch in diesem Falle erhält man nahezu quantitative Ausbeuten. Daneben trat Cineol auf, welches sich dem Geruchssinn zu erkennen gab, aber in so geringen Mengen gebildet wurde, dass eine Isolirung desselben auch bei Verarbeitung grosser Mengen von Terpeneol nicht gelang.

Das durch vorsichtige Wasserabspaltung aus Terpinhydrat leicht erhältliche, nach Flieder und Maiblumen riechende, flüssige Terpeneol gilt als ein Gemenge von festem und flüssigem Terpeneol. Es ist uns bislang nicht gelungen, daraus festes Terpeneol abzuscheiden. Da festes Terpeneol von verdünnter Schwefelsäure leichter als flüssiges Terpeneol in Terpinhydrat übergeführt wird, haben wir versucht, etwa