

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf das Terpen nach Diels und Alder.

Beim Verschmelzen von 2 g Maleinsäure-anhydrid mit 2.7 g des Terpens setzte eine stürmische Reaktion ein, und die Temperatur der Flüssigkeit stieg bis auf 155°. Das Additionsprodukt krystallisierte nicht. Beim Umdestillieren ging der größte Teil bei 186–191°/8 mm über. Das erhaltene Anhydrid wurde durch Einwirkung der berechneten Menge 30-proz. Kalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade und darauf folgende Behandlung mit 10-proz. Schwefelsäure in die entsprechende Säure übergeführt. Letztere schied sich in Gestalt eines Öles ab, welches allmählich krystallisierte. Die Säure löst sich gut in Alkohol und Acetonitril, schlecht in Benzol. Dreimal aus Acetonitril umkrystallisiert, besaß sie den Schmp. 111.5–113.5°.

0.2063 g Sbst.: 0.5047 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.6, H 7.9.

Gef. „ 66.7, „ 7.87.

Ozonisierung des Maleinsäure-anhydrid-Additionsproduktes zum Terpen: 3.2 g des Additionsproduktes wurden in Chloroform-Lösung einer Ozonisierung unterworfen und das gallert-ähnliche Produkt durch Wasserdampf zersetzt. Die Formaldehyd-Probe mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin im Destillat nach der Zersetzung der Ozonide und im Kontrollgefäß bei der Ozonisierung war negativ. Im Destillat wurde Aceton durch Überführung in Dibenzal-aceton (Schmp. 111–112.5°) nachgewiesen (2.1 g). Die Mischprobe schmolz bei 111–112°.

384. B. A. Arbusow: Bemerkung zu den Mitteilungen¹⁾ über die Isomerisation von α -Pinen zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen).

(Eingegangen am 22. September 1934.)

Für den endgültigen Nachweis der Identität des von mir durch Isomerisation von α -Pinen gewonnenen aliphatischen Terpens mit dem Allo-ocimen aus natürlichem Ocimen fehlte der Vergleich ihrer charakteristischen Derivate, als welche im besonderen die Additionsprodukte von Maleinsäure-anhydrid und α -Naphthochinon betrachtet werden können.

Hr. Prof. van Romburgh war so freundlich, mir eine Probe des Additionsproduktes aus Maleinsäure-anhydrid und Allo-ocimen zuzusenden. Die Mischprobe dieses Präparates mit dem Additionsprodukt aus Maleinsäure-anhydrid und dem Terpen aus α -Pinen und auch mit synthetisch nach Fischer und Löwenberg hergestelltem Kohlenwasserstoff ergab keine Depression. Auf diese Weise ist die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate endgültig festgestellt.

¹⁾ B. 67, 563, 569 [1934].