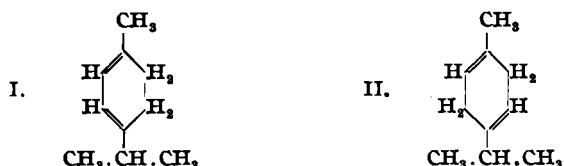


185. Otto Diels, Werner Koch und Hans Frost: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXIX. Mitteil.: α -Terpinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. April 1938.)

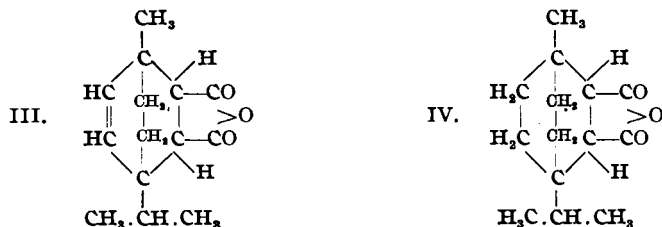
Aus Beobachtungen bei der Oxydation hat O. Wallach¹⁾ den Schluß gezogen, daß das „Terpinen“, wie es z. B. aus Terpeneol entsteht, sich aus zwei Anteilen: α -Terpinen (I) = $\Delta^{1,3}$ -Menthadien und β -Terpinen = $\Delta^{1,4}$ -Menthadien (II) zusammensetzt:



Diese Auffassung ging von der Voraussetzung aus, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Verschiebung von Doppelbindungen nicht eintritt. Allein diese Annahme trifft, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht immer zu, und es erschien daher nicht unangebracht, die Richtigkeit der für das α -Terpinen angenommenen Struktur (I) mit Hilfe der „Dien-Synthese“ nachzuprüfen. Nach den Beobachtungen beim Phellandren, das mit Maleinsäure-anhydrid²⁾ und mit α -Naphthochinon³⁾ typische Dien-Synthesen unter Ausbildung des Bicyclo-[2.2.2]-octan-Systems eingeht, durfte man damit rechnen, daß auch beim α -Terpinen, falls Struktur I die richtige ist, diese Synthese glatt und eindeutig verläuft.

Es sei im voraus berichtet, daß sich diese Erwartung nicht in vollem Umfang erfüllt hat. Zwar bieten die im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse durchaus keinen Anlaß, die Strukturformel des α -Terpinens zu ändern, aber sie enthalten doch Beobachtungen, die für den Verlauf von Diensynthesen komplizierter Systeme auffallend sind.

Durch Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an α -Terpinen entsteht glatt ein Addukt. Es müßte, falls I die Struktur des α -Terpinens richtig wiedergibt, Struktur III entsprechen, und dementsprechend das Hydrierungsprodukt, das sich unter Anlagerung von 2 Atomen H bildet, Struktur IV besitzen:



Aber die Eigenschaften des Adduktes III und sein Verhalten bei der Oxydation ließen Zweifel an der angenommenen Struktur aufkommen, und die Frage schien berechtigt, ob nicht beim α -Terpinen die Anlagerung des Malein-

¹⁾ A. **362**, 293 [1908].

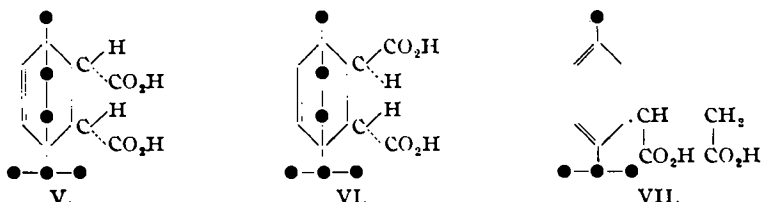
²⁾ A. **460**, 104 [1927].

³⁾ B. **62**, 2344 [1929].

säureanhydrids in anderer Weise, etwa nach dem Schema der „Wasserstoffverschiebung“ oder der „substituierenden Addition“ verläuft.

Diese Kardinalfrage: „Addition unter Ringbildung“ oder „Addition unter Wasserstoffverschiebung“ hat sich, wie aus dem folgenden hervorgeht, exakt zugunsten des ersteren Prinzips entscheiden lassen. Trotzdem muß betont werden, daß die studierten Umwandlungen, verglichen mit den analogen Übergängen bei anderen „Dien-Addukten“ nur schwierig eintreten und weniger glatt verlaufen, wie in jenen Fällen.

Das wichtigste Argument dafür, daß in dem Addukt III die Carboxyle der Maleinsäure an einem Ringe hängen, ist ihre Umlagerungsfähigkeit aus der „*cis*“ (V)- in eine „*trans*“ (VI)-Lage, die natürlich bei einem durch „Wasserstoffverschiebung“ gebildeten Addukt etwa von der Struktur VII nicht möglich erscheint:

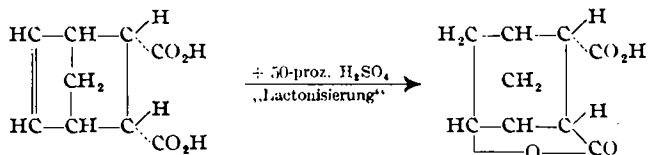


Wie zu erwarten, enthält die durch Umlagerung entstandene „*trans*-Säure“ (VI) ebenso wie das ursprüngliche Addukt III eine Doppelbindung und läßt sich zur gesättigten „*trans*-Säure“ hydrieren.

Man sieht aus diesen Beobachtungen, daß sich α -Terpinen, was die Addukt-Bildung (III) mit Maleinsäure-anhydrid und die sterische Umlagerung der ihm entsprechenden *cis*-Dicarbonsäure V betrifft, völlig normal verhält.

Die im folgenden beschriebenen Übergänge passen indessen nicht ganz in den Rahmen einer vielfältigen Erfahrung.

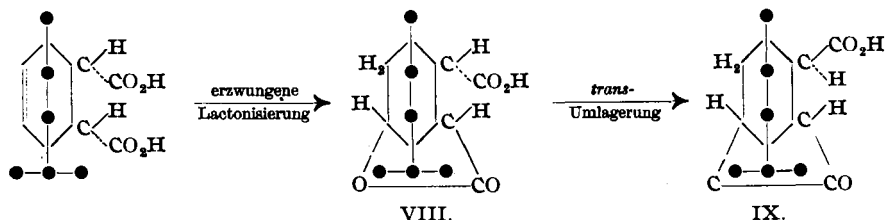
Nach früheren Beobachtungen⁴⁾ lassen sich die „Dien-Maleinsäure-Addukte“ durch Behandlung mit 50-proz. Schwefelsäure „lactonisieren“, wobei sich die eine Carboxyl-Gruppe an die bei der Bildung des Adduktes entstandene Doppelbindung anlagert. Z. B.:



Es hat sich nun herausgestellt, daß das α -Terpinen-Addukt III bzw. die ihm entsprechende Dicarbonsäure V einer solchen „Lactonisierung“ einen ganz ungewöhnlichen Widerstand entgegengesetzt, der sich erst durch achttägige Behandlung mit 50-proz. Schwefelsäure bei 100° überwinden läßt. Selbst unter diesen brutalen Bedingungen wird aber ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, und bei dem kleinen

⁴⁾ A. 514, 7, 22 [1934].

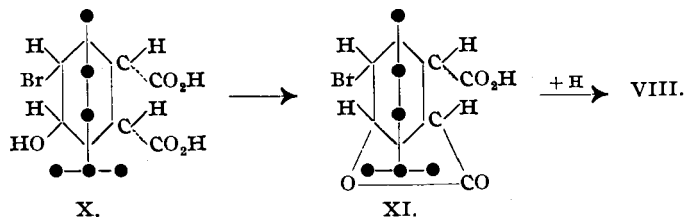
„lactonisierten“ Anteil (VIII) kommt es außerdem noch zu einer „trans-Umlagerung“ (IX) des freien Carboxyls:



Man wird vielleicht das Richtige treffen, wenn man diese Abneigung gegen die Lactonisierung im vorliegenden Fall auf eine Störung durch die Isopropyl-Gruppe zurückführt.

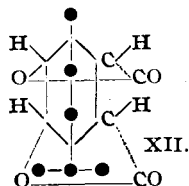
Das normale „cis-Lacton“ VIII wird also bei der „Lactonisierung“ des α -Terpinen-Adduktes zunächst nicht gewonnen. Man kann aber auf einem Umweg zu ihm gelangen, wenn man sich eine andere Reaktionseigentümlichkeit der „Dien-Addukte“ zunutze macht, die auch bei dem α -Terpinen-Addukt III in typischer Weise beobachtet wird.

Durch Bromierung in wäßriger Lösung läßt es sich nämlich, vermutlich über die Zwischenstufe eines Oxybromids (X), in eine gebromte Lactonsäure (XI) und diese durch Reduktion unter gleichzeitiger Anhydrierung in das cis-Lacton VIII überführen:



Durch Umlagerung der freien Carboxylgruppe erhält man aus diesem dieselbe trans-Lactonsäure (IX), die sich, wie bereits erwähnt, aus Addukt III durch 50-proz. Schwefelsäure bei 100° direkt gewinnen läßt.

Die gebromte Lactonsäure XI ist noch einer weiteren sehr charakteristischen Umwandlung fähig: Sie schließt unter der Wirkung starken Alkalis unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen zweiten Lacton-Ring, wobei das Dilacton XII gebildet wird:



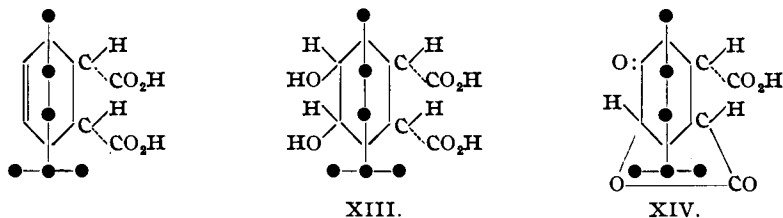
Aus allen diesen Ergebnissen folgt mit Sicherheit der normale Bau des „ α -Terpinen-Adduktes“ (III), und es kommt nicht in Frage, daß sich bei seiner Bildung das Maleinsäure-anhydrid unter „Wasserstoffverschiebung“ an das Terpen angelagert hat. Die auffallenden Abweichungen des Terpinen-Adduktes III vom Verhalten der Addukte anderer Diene sind nicht prinzipieller, sondern lediglich gradueller Art.

Es läßt sich weiter aus dem Mitgeteilten der Schluß ziehen, daß nicht nur der strukturelle, sondern darüber hinaus auch der sterische Ablauf der

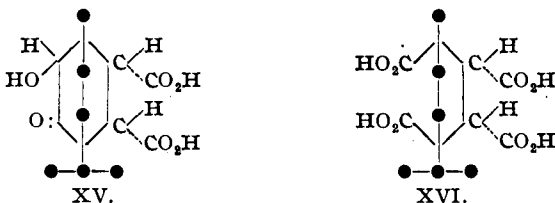
Terpinen-Addition den für „Dien-Synthesen“ allgemeinen, charakteristischen Gesetzen folgt.

Weniger übersichtlich und zufriedenstellend sind die Ergebnisse von Versuchen, die Struktur des α -Terpinen-Adduktes durch den oxydativen Abbau zu stützen. Vor allem deswegen, weil offenbar der Reaktionsverlauf von minutiösen Kleinigkeiten abhängt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat läßt sich, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, eine Keto-lactonsäure (XIV) in Form ihres Methylsters fassen. Ihre Entstehung wird so zu deuten sein, daß zunächst eine Dioxy-Verbindung (XIII) gebildet wird. Die eine Oxy-Gruppe wird dann durch „Lactonisierung“ stabilisiert, die andere zur Keto-Gruppe oxydiert:



Ein zweites Oxydationsprodukt — das sowohl durch ein Anhydrid wie durch einen Dimethylester charakterisiert werden konnte — stellt eine Oxy-keto-dicarbonsäure (XV) dar:



Um ihre Entstehung zwanglos zu deuten, wird man die Annahme machen müssen, daß die primäre Addition der beiden OH-Gruppen an die Doppelbindung in diesem Fall sterisch so erfolgt, daß eine „Lactonisierung“ nicht möglich ist. Die beiden Carboxylgruppen bleiben daher als solche erhalten, und ebenso wie bei der Bildung der Keto-lactonsäure XIV wird eine der beiden sekundären OH-Gruppen zur CO-Gruppe oxydiert.

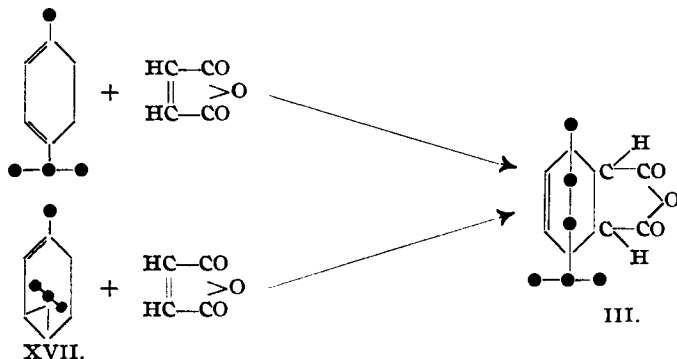
Die als Endprodukt der Oxydation zu erwartende Tetra-carbonsäure XVI ließ sich bis jetzt ebensowenig unter den Oxydationsprodukten mit Kaliumpermanganat wie mit Ozon auffinden.

Dagegen wurde bei der Ozon-Oxydation die Entstehung einer indifferenten sauerstoffreichen Verbindung beobachtet, deren Strukturklärung bis jetzt nicht gelungen ist.

Da der oxydative Abbau des α -Terpinen-Adduktes III seine Struktur nicht sicher gestützt hatte, wurde schließlich noch folgender Weg beschritten: Im Δ^3 -Caren (XVII) liegt ein seiner Konstitution nach gut erforschter Kohlenwasserstoff vor, der sich von dem α -Terpinen dadurch unterscheidet, daß er an Stelle einer Doppelbindung einen Dreiring enthält. Das kon-

jugierte System—C:C.C:C— im α -Terpinen ist also durch eine Konjugation von Doppelbindung und Dreiring —C:C.C . C— im Caren ersetzt. Da nun

bei vielen Additionsreaktionen der Dreiring aufgesprengt wird und sich einer Doppelbindung ähnlich verhält, so schien der Versuch einer Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Δ^3 -Caren aussichtsreich. Verliefe diese nach dem Prinzip einer echten Dien-Synthese als 1.4-Addition, so mußte, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, aus α -Terpinen und Δ^3 -Caren das gleiche Addukt entstehen:



Man erhält in der Tat aus Maleinsäureanhydrid und Δ^3 -Caren ein wohldefiniertes Addukt, das die Komponenten im Verhältnis 1:1 enthält. Aber es ist mit dem Addukt aus α -Terpinen (III) nicht identisch. Die Frage nach seiner Konstitution muß daher zunächst noch offen bleiben. Trotzdem scheint uns dieses negative Ergebnis nicht ohne Bedeutung, denn es regt dazu an, den Verlauf der Dien-Synthese bei einer vorhandenen Konjugation von Doppelbindung und Dreiring durch ein systematisches Studium zu ergründen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Addukt Maleinsäure-anhydrid — α -Terpinen (III) und seine Überführung in die freie „*cis*-Dicarbonsäure“ (V)⁵⁾.

75 g α -Terpinen — dargestellt aus Terpeneol nach O. Wallach⁶⁾ — werden mit 53 g Maleinsäure-anhydrid in einem geräumigen Rundkolben langsam unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Schmelzen des Anhydrids bildet das Reaktionsgemisch zunächst zwei Schichten, die sich mit zunehmender Erwärmung vermischen, wobei gleichzeitig eine mit starker Wärmeentwicklung verbundene Reaktion einsetzt. Man tut gut, bis zur Beendigung der

⁵⁾ Vergl. hierzu und zu dem folgenden: Werner Koch, „Über die durch ‚Dien-Synthesen‘ des α -Terpinens und des Cycloheptadiens gebildeten bicyclischen Ring-systeme“ (Dissertat. Kiel 1932); Hans Frost, „Über ‚Dien-Synthesen‘ des Terpinens“ (Dissertat., Kiel 1936).

⁶⁾ A. 275, 105 [1893].

heftigen Umsetzung die Flamme zu entfernen und erhitzt dann die Reaktionsmasse noch 5—6 Stdn. zum Sieden.

Das Reaktionsprodukt wird im Vak. destilliert, wobei man als wichtigsten Anteil bei 15 mm eine Fraktion zwischen 190—200° besonders auffängt. Wird diese in eine heiße, gesättigte Sodalösung eingetragen und das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich ein weißes, blättriges Salz aus, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther so lange gewaschen wird, bis es rein weiß aussieht.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Dabei scheidet sich die Säure sofort in kristalliner Form ab; sie wurde zur Analyse aus Acetonitril umkristallisiert. Sie schmilzt bei 158° unter Aufschäumen und Wasserabspaltung.

4.945 mg Sbst.: 12.055 mg CO₂, 3.430 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.5, H 7.8.

Zur Rückverwandlung in das Anhydrid wird die freie „*cis*-Säure“ auf etwa 160° erwärmt, wobei sie unter Abspaltung von Wasser in ein gelbes Öl übergeht. Wird dieses im Vak. destilliert, so geht die Hauptfraktion bei 195°/12 mm über, erstarrt beim Erkalten und schmilzt, aus Ligroin umkristallisiert, bei 66—67°.

5.060 mg Sbst.: 13.320 mg CO₂, 3.440 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 71.8, H 7.7. Gef. C 71.9, H 7.7.

Veresterung und Umlagerung der „*cis*“- (V) in die „*trans*“-Dicarbonsäure (VI).

10 g des eben beschriebenen Anhydrids werden mit einem Gemisch von 250 ccm Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht. Danach wird das Methanol verdampft und der Rückstand in 100 ccm Wasser gegossen. Man extrahiert die Lösung 3-mal mit Äther, entzieht dem Ätherauszug die sauren Anteile durch Schütteln mit Sodalösung, trocknet ihn, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. Dabei erhält man als Hauptteil eine Fraktion, die zwischen 175—180°/15 mm übergeht.

Das Destillat wird mit einer Lösung von 6 g Natrium in 100 ccm Methanol 3 Stdn. gekocht. Darauf versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und erhitzt noch eine weitere Stunde.

Die alkalische Lösung wird nach dem Ausschütteln mit Äther angesäuert und mit Essigester erschöpfend ausgezogen. Wird dann der über Natriumsulfat getrocknete Essigesterauszug auf dem Wasserbade eingedampft, so erhält man einen Rückstand, der kristallinisch erstarrt und, aus Acetonitril umkristallisiert, bei 203° schmilzt.

5.005 mg Sbst.: 12.205 mg CO₂, 3.580 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.5, H 8.0.

Hydrierung der „*cis*-Säure“ (V) zum Anhydrid der „Dihydro-*cis*-Säure“ (IV).

Wird 1 g der bei 160° schmelzenden „*cis*-Säure“ (V) in methylalkoholischer Lösung mit Palladiumkolloid als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, so werden im Verlauf von 2 Stdn. 131 ccm Wasserstoff aufgenommen.

Die Reaktionsflüssigkeit wird im Vak. eingedampft, mit Chloroform versetzt und nach dem Abfiltrieren vom ausgeflockten Katalysator im Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein schwach gefärbtes Öl, erstarrt allmählich zu einem gelblichen, festen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bei 54° schmilzt und mit dem Hydrierungsprodukt des Adduktes III identisch ist⁷⁾. Es hat also bei der Hydrierung der „*cis*-Säure“ außer der Wasserstoffanlagerung eine Wasserabspaltung zum Anhydrid stattgefunden.

4.224 mg Stbst.: 11.043 mg CO₂, 3.077 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 71.2, H 8.29. Gef. C 71.3, H 8.15.

Dihydro-„*trans*-Säure“.

Wird 1 g „*trans*-Säure“ (VI) in Sodalösung unter Verwendung von Palladiumkolloid als Katalysator hydriert, so werden in 1 Stde. 145 ccm Wasserstoff aufgenommen. Beim Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit verd. Salzsäure flockt der Katalysator aus, und ein Teil der hydrierten Säure scheidet sich ab. Man filtriert davon ab und dampft das Filtrat im Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird zusammen mit dem gleichfalls getrockneten, abfiltrierten Produkt mehrere Stunden im Extraktionsapparat mit Essigester ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt dann die hydrierte „*trans*-Säure“ als krystalliner Rückstand, der, aus Essigester umkrystallisiert, bei 218° schmilzt.

5.208 mg Stbst.: 12.625 mg CO₂, 4.090 mg H₂O.

C₁₄H₂₈O₄. Ber. C 66.1, H 8.7. Gef. C 66.1, H 8.8.

„Lactonisierung“ der „*trans*-Säure“ (VI) zur Lactonsäure IX.

6 g Addukt III werden in 50-proz. Schwefelsäure 8 Tage auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt, wobei ein Teil der Substanz unter schwacher Braunfärbung in Lösung geht. Nach dem Abkühlen des Gemisches wird zunächst das unveränderte Ausgangsmaterial abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei eine starke Trübung auftritt. Man schüttelt das Filtrat wiederholt mit Essigester aus und verdampft das Lösungsmittel der vereinigten Auszüge. Der hierbei verbleibende, langsam erstarrende Rückstand wird mit Eisessig verrieben, wobei sich Krystalle ausscheiden, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 169—170° schmelzen und die „*trans*-Lactonsäure“ (IX) darstellen.

4.874 mg Stbst.: 11.890 mg CO₂, 3.460 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.6, H 7.94. Gef. C 66.5, H 7.94.

Monobrom-lactonsäure XI.

Zu einer Suspension von 5 g „*cis*-Säure“ (V) in Wasser werden unter Turbinieren 2 g Brom getropft. Nachdem sich die Reaktionsmasse zusammengeballt hat, wird das Gemisch zur Vervollständigung der Umsetzung in einer Pulverflasche mit einem Bromüberschuß noch einen Tag auf der Maschine geschüttelt und dann die überstehende Flüssigkeit dekantiert. Das Bromierungsprodukt wird mit dem Spatel zerdrückt, mit Wasser gut durchgewaschen, abfiltriert und im Exsiccator getrocknet. Schließlich wird es aus

⁷⁾ Vergl. dazu die Dissertat. von W. Koch, S. 20 [1932].

Eisessig und Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; es schmilzt dann bei 178° unter Braunfärbung.

4.596 mg Sbst.: 8.565 mg CO₂, 2.390 mg H₂O. — 13.869 mg Sbst.: 7.970 mg AgBr.
C₁₄H₁₉O₄Br. Ber. C 50.76, H 5.74, Br 24.2. Gef. C 50.83, H 5.82, Br 24.4.

Entbromung der Monobrom-lactonsäure XI zur „*cis*-Lactonsäure“ (VIII).

1 g der „bromierten Lactonsäure“ (XI) wird mit 100 ccm Methylalkohol, 50 ccm 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge und 2 g palladiertem Calciumcarbonat in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Dabei werden im Verlaufe von 1 Stde. 140 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator säuert man das Filtrat mit Salzsäure an und dampft es im Vak. zur Trockne. Nach mehrstündigem Extrahieren des krystallinen Rückstandes mit Essigester und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die entbromte Lactonsäure in derben Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 185° schmelzen.

5.077 mg Sbst.: 12.385 mg CO₂, 3.550 mg H₂O.
C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.6, H 7.94. Gef. C 66.53, H 7.82.

Umlagerung der „*cis*-Lactonsäure“ (VIII) zur „*trans*-Lactonsäure IX.

5 g „*cis*-Lactonsäure“ (VIII) werden mit Diazomethan verestert und 4 g des öligen, nur schwer krystallisierenden Reaktionsproduktes mit einer Lösung von 3 g Natrium in 50 ccm Methanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Darauf fügt man zur Lösung Wasser und erhitzt sie nochmals 1/2 Stde. Wird schließlich die eingeeengte alkalische Lösung mit Äther durchgeschüttelt, angesäuert und mit Essigester extrahiert, so hinterbleibt nach dem Trocknen des Auszuges und Verdampfen des Lösungsmittels ein bei 169° schmelzendes Produkt, das mit der „*trans*-Lactonsäure“ (IX) identisch ist.

Dilacton XII.

1.5 g der „Brom-Lactonsäure“ (XI) werden mit 10 ccm 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei man nachträglich etwas Wasser hinzufügt. Man spült dann die Lösung in einen Kolben, säuert mit Salzsäure vorsichtig an und dampft die Flüssigkeit im Vak. zur Trockne. Man erwärmt den Rückstand 1 Stde. mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, filtriert heiß vom Rückstand ab und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Das hierbei auskrystallisierende Dilacton wird von öligen Beimengungen durch Abpressen auf Ton getrennt und aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es schmilzt bei 235°.

4.949 mg Sbst.: 12.176 mg CO₂, 3.208 mg H₂O.
C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.2, H 7.20. Gef. C 67.1, H 7.25.

Oxydationsversuche mit dem α-Terpinen-Addukt (III).

a) Mit Kaliumpermanganat.

Keto-„*cis*-Lactonsäure“ (XIV).

20 g des rohen „Adduktes“ (III) (vom Sdp.₁₆ 190—195°) werden in kalt gesättigter Sodalösung aufgenommen und unter Turbinieren mit 4-proz.

Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Sobald die Rotfärbung einige Zeit bestehen bleibt, wird das überschüssige Permanganat mit Methanol auf dem Wasserbade zerstört und vom abgeschiedenen Mangandioxyd-hydrat filtriert. Man kocht den Manganschlamm 3—4-mal mit Wasser aus, dampft die vereinigte Filtrate ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser wieder auf und versetzt nochmals mit Permanganatlösung bis zur Rotfärbung. Das eingeeengte, alkalische Filtrat wird schließlich mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich außer einem dunkelbraunen Öl nach einigem Stehenlassen ein weißes, blättrig krystallisierendes Produkt abscheidet, das, aus Wasser umkrystallisiert, bei 218° schmilzt.

4.256 mg Stbst.: 12.115 mg CO₂, 3.230 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₅. Ber. C 63.2, H 6.9. Gef. C 62.9, H 6.9.

Dieses Oxydationsprodukt stellt die freie „Keto-lactonsäure“ vor, die zunächst⁸⁾ als Methylester gefaßt worden ist. Dementsprechend geht sie bei der Behandlung mit ätherischer Diazomethanlösung in ein Produkt über, das, aus Methanol umkrystallisiert, bei 161° schmilzt und mit diesem Ester identisch ist.

4.931 mg Stbst.: 11.625 mg CO₂, 3.080 mg H₂O.

C₁₅H₂₀O₅. Ber. C 64.29, H 7.15, 1-OCH₃ 11.07.

Gef. „ 64.29, „ 7.10, „ 11.08.

Oxy-keto-dicarbonensäure XV, ihre Überführung in den Dimethylester und in ihr Anhydrid.

Bei einem weiteren Oxydationsansatz konnte ein Oxydationsprodukt isoliert werden, das zwar fast den gleichen Schmelzpunkt besitzt wie das soeben beschriebene (XIV), sich aber in charakteristischer Weise davon unterscheidet.

Es entsteht bei der Oxydation einer bei 178°/15 mm siedenden Fraktion des „Roh-adduktes“. Werden 19 g davon mit Kaliumpermanganat oxydiert, so erhält man 4 g einer farblosen krystallinischen Säure, die, aus wenig Wasser umkrystallisiert, bei 216° unter Aufschäumen schmilzt.

4.645 mg Stbst.: 10.735 mg CO₂, 2.860 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₅. Ber. C 63.2, H 6.8. Gef. C 63.3, H 6.9.

Mit Diazomethan erhält man daraus den Dimethylester, der, aus Methanol umkrystallisiert, bei 150° schmilzt.

5.080 mg Stbst.: 11.430 mg CO₂, 3.500 mg H₂O.

C₁₄H₂₄O₆. Ber. C 61.6, H 7.7, 2-OCH₃ 20.0.

Gef. „ 61.6, „ 7.7, „ 20.1.

Mit dem Mono-methylester vom Schmp. 161° (vergl. oben) gibt die Verbindung eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20°.

Die beim Abfiltrieren von der in krystallinischem Zustand abgeschiedenen Säure anfallenden Mutterlaugen werden eingedampft und scheiden dabei weitere Mengen öligere Oxydationsprodukte ab. Man nimmt sie in Äther auf, trocknet die Ätherlösung und verdampft das Lösungsmittel. Aus dem öligen Rückstand scheidet sich dann im Verlauf von einigen Tagen eine krystallinische Masse ab, die mit Äther verrieben und auf Ton abgepreßt wird. Zur Analyse

⁸⁾ Vergl. die Dissertat. von W. Koch, S. 21.

wurde das neue Produkt aus Essigester umkrystallisiert und so in Form von derben Brocken vom Schmp. 198° erhalten.

4.681 mg Sbst.: 10.855 mg CO₂, 2.860 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₅. Ber. C 63.2, H 6.8. Gef. C 63.4, H 6.8.

Dieses Oxydationsprodukt enthält keine freie Carboxylgruppe, ist indifferent gegen Diazomethan und dürfte das Anhydrid der Dicarbonsäure XV vorstellen.

b) Mit Ozon.

4 g des Adduktes III werden in 50 ccm Essigester gelöst und mit einem mäßig starken Ozonstrom etwa 9 Stdn. ozonisiert. Dann wird die Lösung unter Verwendung von Palladium-Calciumcarbonat als Katalysator hydriert, wobei im Verlauf von 6 Stdn. 380 ccm Wasserstoff aufgenommen werden. Nach beendigter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und der Essigester verdampft. Das zurückbleibende Öl wird beim Verreiben mit einem Tropfen Salzsäure zum Teil krystallinisch, und der erstarrte Anteil, der zur Analyse aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert wurde, schmilzt bei 214°.

4.350, 4.530 mg Sbst.: 9.140, 9.530 mg CO₂, 2.790, 2.840 mg H₂O.

Gef. C 57.32, 57.38, H 7.18, 7.10.

Auch bei mehrfacher Wiederholung der Ozonisation mit anschließender Hydrierung wurde jedesmal dasselbe Oxydationsprodukt von derselben Zusammensetzung erhalten. Allein, da weder Veresterungsversuche von Erfolg waren, noch auch der Nachweis einer CO-Gruppe gelang, so war eine einwandfreie Deutung der analytischen Ergebnisse bis jetzt nicht möglich.

Addukt aus Δ³-Caren (XVII) und Maleinsäure-anhydrid.

13.6 g Δ³-Caren werden mit 10 g Maleinsäure-anhydrid 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die etwas gelblich gefärbte Lösung wird hierauf im Vak. destilliert, wobei man folgende zwei Fraktionen auffängt:

Fraktion 1: 195°/10 mm (7 g), Fraktion 2: 205—240°/10 mm (2 g).

Wird Fraktion 1 in siedende konz. Natronlauge eingetragen, so scheidet sich nach dem Abkühlen ein Natriumsalz ab, das abgesaugt und nach dem Verreiben mit Methanol bei 120° getrocknet wird. Ausb.: 7 g. Wird dieses Natriumsalz in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, so scheidet sich die freie Säure als Öl ab, das man in Äther aufnimmt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein zähes Öl (5 g), das nach 2-tägigem Stehenlassen langsam Krystalle abscheidet. Durch Verreiben der Masse mit wenig Acetonitril gelingt die Abscheidung von 1 g einer Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel derbe Prismen vom Schmp. 184° (Zers.) bildet. Die Verbindung gibt eine Depression von 20° mit der aus dem Addukt: Terpinen-Maleinsäure-anhydrid gewonnenen Säure V.

4.860 mg Sbst.: 11.880 mg CO₂, 3.430 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.8, H 7.9.