

Oktadecylbenzol¹³⁾, C₂₄H₄₂, aus Benzol und Stearinsäurechlorid mit nachfolgender Reduktion (I), aus Benzol und Oktadecylchlorid (II) nach Friedel-Crafts.

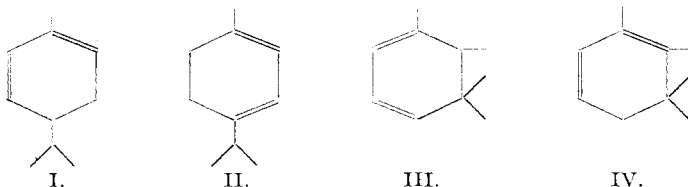
I	II	Mikeska	Krafft u. Weinlandt	ber.
Sdp. ₃ 183°	180—181°	—	249° (Sdp. ₁₆)	—
Schmp. 30°	25—26°	35—36°	36°	—
d ₄ ²⁰ 0.8563	0.8566	0.8540 (77° F)	—	—
n _D ²⁰ 1.4828	1.4826	1.4812 (77° F)	—	—
Mol.-Refr. 110.1	110	110.4	—	109.4
Mol.-Gew. 329	327.5	—	—	330

201. Kurt Hultzsch: Über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Terpenkohlenwasserstoffe.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Chem. Fabriken, Amöneburg bei Wiesbaden-Biebrich.]

(Eingegangen am 12. Mai 1939.)

Die Terpenkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen lagern, wie Diels, Alder und Mitarbeiter^{1) 2)} gezeigt haben, Maleinsäureanhydrid unter Wärmeentwicklung leicht und schnell nach dem Prinzip der Diensynthese an, wobei sich hydrierte und substituierte Phthalsäureanhydride mit einer Brückenbindung bilden. In dieser Weise reagieren neben α -Phellandren (I) und α -Terpinen (II) auch α -(III) und β -Pyronen (IV), zwei aus α -Pinen (V) darstellbare monocyclische Umwandlungsprodukte mit konjugierten Doppelbindungen³⁾.



Aber auch die Terpenkohlenwasserstoffe, welche keine konjugierten Doppelbindungen aufweisen, geben mit Maleinsäureanhydrid Anlagerungsverbindungen, die beide Komponenten im Verhältnis 1:1 enthalten. Wie vor einiger Zeit in einem anderen Zusammenhang mitgeteilt wurde⁴⁾, gelang

¹³⁾ L. A. Mikeska a. a. O.; F. Krafft, B. **19**, 2984 [1886]; F. Krafft u. St. Weilandt, B. **29**, 1326 [1896]; N. K. Adam, Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. A. **103**, 676—687; C. **1923** III, 1294; F. Seidel u. O. Engelfried, B. **69**, 2567 [1936]; Vergl. a. die während der Drucklegung erschienene Arbeit von H. Gilmann u. J. A. V. Turck jr., C. **1939** I, 3546.

¹⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **460**, 98 [1928].

²⁾ O. Diels, W. Koch u. H. Frost, B. **71**, 1163 [1938].

³⁾ G. Dupont u. R. Dulou, Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 219 [1935]; **202**, 1861 [1936]; Angew. Chem. **51**, 755 [1938].

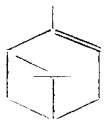
⁴⁾ K. Hultzsch, Angew. Chem. **51**, 921 [1938].

es in unseren Laboratorien, solche Addukte krystallisiert darzustellen. Dadurch ergab sich ein gewisser Einblick in die Reaktionen, die sich zwischen Maleinsäure-anhydrid und Terpenen mit isolierten Doppelbindungen abspielen. Es zeigte sich, daß hier mehrere Reaktionsweisen möglich sind; z. B. reagiert Maleinsäure anders als ihr Anhydrid und dieses wiederum kann mit einigen Terpenkohlenwasserstoffen zur Bildung mehrerer Addukte führen. Über diese Umsetzungen soll im folgenden ein Überblick gegeben werden.

Die Terpene mit nicht konjugierten Doppelbindungen verbinden sich viel langsamer mit Maleinsäure-anhydrid als die Kohlenwasserstoffe I—IV. Während bei diesen ein gelindes Erwärmen genügt, um eine stark exotherme Reaktion auszulösen, müssen dort beide Komponenten mehr oder weniger lang miteinander zum Sieden erhitzt werden, bis sich ein wesentlicher Teil umgesetzt hat. Beim Abdestillieren der unveränderten Anteile hinterbleibt dann ein gelb bis braun gefärbtes zähflüssiges oder beinahe festes Harz, welches sich beim Erwärmen meist klar in Lauge löst und bei der Titration erkennen läßt, daß sich beide Komponenten im Verhältnis 1:1 zu Di- bzw. Polycarbonsäure-anhydriden vereinigt haben.

Aus diesen Harzen läßt sich ein größerer Teil bei 14 mm um 190° als leicht gelb-grün gefärbtes Öl abdestillieren. Im Gegensatz zu den Destillaten der Addukte, die durch normale Diensynthese entstanden sind, läßt sich dieses Öl nicht zum Krystallisieren bringen. Der bei der Destillation hinterbleibende Rückstand ist ein festes Harz, welches wie das Destillat annähernd das Umsetzungsverhältnis 1:1 von Maleinsäure-anhydrid zu Terpen erkennen läßt.

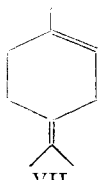
Stellt man aus solchen Destillaten durch Lösen in warmer Lauge und nachfolgendes Neutralisieren die entsprechenden Säuren dar, so erhält man wiederum Öle, aus welchen sich aber beim Anrühren mit einem Petroläther-Essigester-Gemisch nach einiger Zeit vielfach Krystalle abscheiden. Die Ausbeuten daran sind meist recht schlecht und steigen erst dann einigermaßen, wenn man von möglichst reinen Terpenkohlenwasserstoffen ausgeht. Aber auch dann lassen sich höchstens 10—20% des Öls krystallisieren.



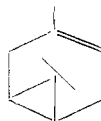
V.



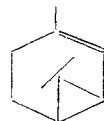
VI.



VII.



VIII.

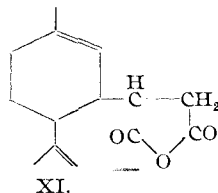
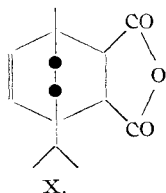


IX.

Auf diese Weise wurden krystallisierte Adduktsäuren aus α -Pinen (V), Limonen (VI), Terpinolen (VII) und Δ^3 - (VIII) bzw. Δ^4 -Caren (IX) dargestellt. Sie alle haben wie die Addukte aus I—IV die gleiche Zusammensetzung $C_{14}H_{20}O_4$.

Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion aber anders, wenn sie anstatt mit dem Anhydrid der Maleinsäure mit dieser selbst vorgenommen wird oder selbst wenn nur ein Teil Maleinsäure bei der Reaktion zugegen ist. In diesem Falle findet sehr schnell Umlagerung von α -Pinen, Limonen, Terpinolen oder Caren in α -Terpinen statt, wodurch sich dann durch normale Diensynthese unter starker Wärmeentwicklung dessen Addukt (X) bildet. Dieses kann so selbst aus Gemischen von verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen, z. B. aus

Terpentinöl, in recht guter Ausbeute leicht dargestellt werden. Auch bei der Anwesenheit von Terpenalkoholen oder von oxydierten Terpenanteilen, welche Wasser abspalten können, ist mit einem solchen Verlauf der Maleinsäure-Anlagerung zu rechnen. Übrigens geht hierbei ein Teil der Maleinsäure sehr schnell in Fumarsäure über, welche ihrerseits mindestens bei Temperaturen unter 200° nicht mehr weiterreagiert.



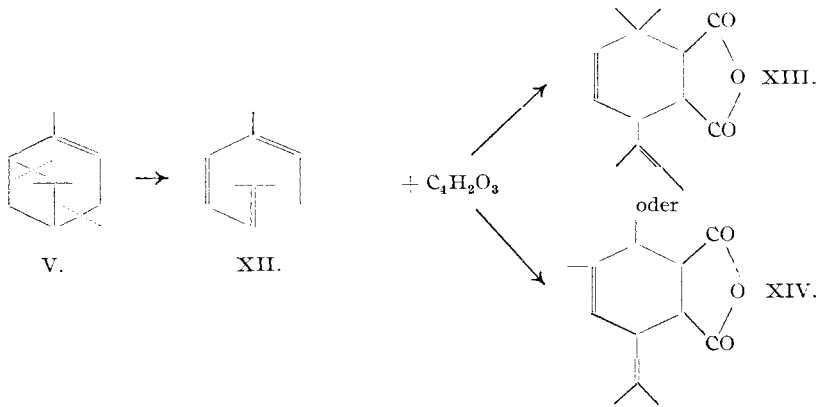
Man kann sich nun zwei Wege denken, auf denen aus reinem Maleinsäure-anhydrid und Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen Anlagerungsverbindungen entstehen können. Nach dem einen würde die Adduktbildung sich nach dem Schema der Wasserstoffverschiebung²⁾ vollziehen, d. h. es müßten Bernsteinsäure-anhydride entstehen, die durch einen Terpenrest substituiert sind, wie man es etwa durch die Formel XI ausdrücken kann. Zweitens ist aber auch mit einer Sprengung des Terpengerüsts durch die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid in der Hitze zu rechnen, wodurch sich neue Doppelbindungen bilden würden, die sich zu den bereits vorhandenen in konjugierter Lage befänden. Hierdurch wäre dann eine Adduktbildung durch normale Diensynthese möglich.

Aus den monocyclischen Terpenen müßten in diesem Falle primär acyclische Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen entstehen. Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Arbusow⁵⁾ gestützt, der die Bildung eines solchen acyclischen Kohlenwasserstoffes, des Allo-ocimens (XII), durch Hitzeeinwirkung aus dem isomeren bicyclischen α -Pinen nachgewiesen hat. So wie aus α -Pinen vielleicht über Allo-ocimen ein Maleinsäure-Addukt zustande kommen könnte, so ließen sich auch bei den anderen Terpenen ähnliche Reaktionsfolgen ins Auge fassen. Selbst wenn Umwandlungen dieser Art nur sehr langsam und nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht vorstatten gingen, so würde durch die nachfolgende Diensynthese das Gleichgewicht dauernd gestört und es könnte auch so die Adduktbildung quantitativ verlaufen. Tatsächlich wiesen die Addukte aus Limonen und Terpinolen zwei Doppelbindungen auf, während bei den Addukten aus α -Pinen und Caren nur eine nachgewiesen werden konnte.

Die Erfassung der Doppelbindungen stößt allerdings bei vielen Terpen-Maleinsäure-Addukten auf Schwierigkeiten. So gelang die katalytische Hydrierung der Addukte aus I, III und IV überhaupt nicht und aus V, VII und VIII bzw. IX nur sehr schwer und unvollkommen. Bei den Pyronen-Addukten geht sogar die Oxydation mit Permanganat nur sehr langsam vor sich. Auch die Anlagerung von Jod war in vielen Fällen mangelhaft oder blieb ganz aus, so daß manchmal erst durch die Summe der verschiedenen Befunde auf die wahre Anzahl der Doppelbindungen geschlossen werden konnte. Das α -Terpinen-Addukt bindet beispielsweise als Anhydrid nach der Methode von Mar-

⁵⁾ B. Arbusow, B. **67**, 563, 569, 1946 [1934].

gosches⁶⁾ kein Jod, während die Säure den richtigen Wert ergibt und die Hydrierung in beiden Fällen leicht vonstatten geht.



Um zwischen den beiden Reaktionsweisen entscheiden zu können, wurde als Modellsubstanz für ein Addukt der zuletzt genannten Art zunächst das Allo-ocimen-Addukt nach den Angaben von Arbusow⁵⁾ hergestellt und mit den Anlagerungsverbindungen aus V—IX verglichen. Bei dieser Substanz tritt eine bemerkenswerte Umwandlungs- und Reaktionsfreudigkeit zutage, die zwar an und für sich interessant ist, jedoch die Strukturermittlung in keiner Weise erleichtert. Es ist deshalb bisher auch noch nicht geklärt, welche der beiden möglichen Formeln (XIII oder XIV) diesem Addukt zukommt.

Das Allo-ocimen-Addukt hat beispielsweise ein ganz außerordentliches Bestreben, durch Säurewirkung an seine beiden Doppelbindungen Wasser anzulagern und mit einer oder beiden Doppelbindungen zu lactonisieren. Dieses Bestreben geht so weit, daß sogar aus dem Addukt-anhydrid z. B. in Eisessig mittels $ZnCl_2$ ein solches Dilacton entsteht, wobei das hierfür nötige Wasser offenbar dem Eisessig entzogen wird. Arbeitet man nämlich in Essigsäureanhydrid statt in Eisessig, so bildet sich kein Lacton. Aus diesem Dilacton, welches sich übrigens auch beim Kochen der Adduktsäure mit verd. Schwefelsäure bildet, kann durch Verseifen und vorsichtiges Ansäuern eine Monolactonsäure erhalten werden.

Neben dem Dilacton entsteht bei der Behandlung des Addukt-anhydrids mit Eisessig- $ZnCl_2$ ein Umwandlungsprodukt der Formel $C_{14}H_{18}O_3$, bei welchem jedoch nur noch eine Carboxylgruppe nachzuweisen ist und dessen Natur bisher noch nicht geklärt ist.

Durch Behandlung des Addukt-dimethylesters mit Natriumäthylat nach Hückel-Goth⁷⁾ entsteht eine bei 226° schmelzende Säure, die wohl eine *trans*-Form darstellt, da sie nicht so leicht Wasser abspaltet, wie die ursprüngliche Säure. Diese *trans*-Säure bildet sich aber auch schon durch einfache Verseifung des Esters mit wäßriger Lauge oder beim Behandeln des ursprünglichen Addukt-anhydrids mit Natriumäthylat.

Eine weitere isomere Form des Allo-ocimen-Addukts bildet sich durch längeres Erhitzen des Addukt-anhydrids auf etwa 200° . Nach passender Aufarbeitung läßt sich in diesem Fall eine bei 189° schmelzende Säure er-

⁶⁾ B. M. Margosches, W. Hinner u. I. Friedmann, Ztschr. angew. Chem. **37**, 334 [1924].

⁷⁾ W. Hückel u. E. Goth, B. **58**, 447 [1925].

halten, deren Anhydrid jedoch nicht krystallisiert werden konnte. Die gleiche Säure entsteht auch, wenn man die ursprüngliche Säure mit Essigsäureanhydrid kocht, das nach dem Abdampfen hinterbleibende Öl mit Natriumbicarbonatlösung auszieht und diese ansäuert. Überraschenderweise gab diese Substanz bei der Behandlung ihres Dimethylesters mit Natriumäthylat wiederum die bereits genannte, bei 226° schmelzende *trans*-Säure. Die Hydrierungsprodukte aller dieser isomeren Säuren sind verschieden.

Offenbar sind beim Allo-ocimen-Addukt infolge des unsymmetrischen Baues zwei *cis*- und zwei *trans*-Formen möglich. Während das ursprünglich gebildete Addukt mit der bei 170° schmelzenden Säure sicher eine *cis*-Form und die bei 226° schmelzende Säure höchstwahrscheinlich eine *trans*-Form darstellt, ist die Konfiguration der Säure mit dem Schmp. 189° ungeklärt.

Mit dem Allo-ocimen-Addukt oder einem seiner Umwandlungsprodukte war keines der Addukte aus V—IX identisch, wenn sich rein äußerlich auch manche Ähnlichkeit ergab. Z. B. gehen diese Addukte in der Hitze allmählich in feste Harze über, wohingegen die normalen Dien-Addukte aus I—IV sich bis zu ihrer thermischen Spaltung in Bernsteinsäure-anhydrid und aromatische Kohlenwasserstoffe⁸⁾ nicht verändern.

Andererseits sprachen einige Befunde deutlich dafür, daß die Addukte aus V—IX durch Addition unter Wasserstoffverschiebung entstanden sein müssen. Z. B. ließen sie sich im Gegensatz zu allen nach dem Prinzip der normalen Diensynthese gebildeten Dicarbonsäuren nach Hückel-Goth⁷⁾ nicht in *trans*-Säuren umwandeln, wie das bei Substanzen vom Bernsteinsäuretyp auch nicht der Fall sein kann. Überhaupt fehlen hier die für das Allo-ocimen-Addukt so bezeichnenden Umwandlungsreaktionen. Eine weitere Eigenschaft, durch welche sie sich von den „normalen“ Dien-Addukten unterscheiden, ist die schlechte Krystallisierbarkeit der Anhydride dieser Verbindungen, wie überhaupt die „anomalen“ Addukte nicht so schnell in die Anhydridform übergehen wie die „normalen“.

So verwandelt sich z. B. die Allo-ocimen-Adduktsäure schon bei kurzem Erhitzen mit Eisessig in das Anhydrid. Die Säure aus α -Terpinen überzieht sich bei längerem Aufbewahren mit einem Flaum von sublimiertem Anhydrid. Vom α -Phellandren-Addukt konnte die Säure überhaupt nicht dargestellt werden, da diese sofort wieder in das Anhydrid übergeht.

Ein besonderes Argument für eine Anlagerung unter Wasserstoffverschiebung ergibt sich durch die Feststellung, daß die Addukte der optisch aktiven Terpene mit nicht konjugierten Doppelbindungen ebenfalls optisch aktiv sind. So dreht das Addukt aus *l*-Limonen links, die entsprechende *d*-Verbindung jedoch rechts. Auch die Addukte aus α -Pinen und Caren sind optisch aktiv, jedoch nicht dasjenige aus Terpinolen, da dieser Kohlenwasserstoff kein Asymmetriezentrum aufweist. Würde nun aber z. B. sich beim Limonen durch Ringsprengung über einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen ein normales Dien-Addukt bilden, so würde das Asymmetriezentrum auf jeden Fall aufgehoben und es dürften keine optisch drehenden Substanzen mehr entstehen.

Schließlich zeigt es sich noch, daß die bei der Aufarbeitung der Kondensationsansätze hinterbliebenen, nicht destillierbaren Harzrückstände meist etwas mehr als ein Mol. Maleinsäure-anhydrid pro Mol. Terpen angelagert haben. Zwar müssen diese Rückstände als Polymerisationsprodukte der

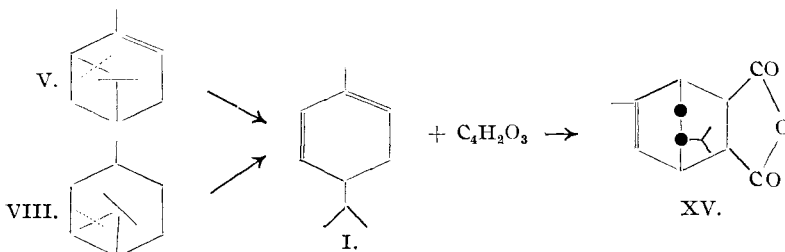
⁸⁾ E. R. Littmann, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 586 [1935].

monomeren Addukte aufgefaßt werden, da sie sich auch aus diesen durch längeres Erhitzen bilden; doch besteht bei diesem Harz offensichtlich die Möglichkeit einer zusätzlichen Addition von Maleinsäure-anhydrid, welche ebenfalls am besten durch Anlagerung unter Wasserstoffverschiebung erklärt wird.

Auf Grund dieser Beobachtungen darf man wohl schließen, daß die Anlagerungsprodukte der Terpene mit isolierten Doppelbindungen nicht von der Art des Allo-ocimen-Addukts sind, sondern höchstwahrscheinlich Terpenylbernsteinsäuren darstellen. Vermutlich ist bei diesen sogar das Terpengerüst erhalten geblieben, da die Addukte aus α -Pinen und Caren wie die Kohlenwasserstoffe selbst nur eine Doppelbindung nachweisen lassen, während Limonen und Terpinolen übereinstimmend Addukte mit zwei Doppelbindungen ergeben. Eine endgültige Klärung ergäbe sich natürlich aus einer Strukturermittlung der entsprechenden Addukte — etwa durch oxydativen Abbau. Aus äußeren Gründen mußte auf diese weiteren Arbeiten verzichtet werden, welche sich bei der Eigenart der Terpen-Maleinsäure-Addukte voraussichtlich sehr zeitraubend gestaltet hätten.

Neben dieser Art von Adduktbildung tritt in geringerem Maße aber auch der Fall ein, daß durch Ringsprengung sich bei Terpenen eine neue, konjugierte Doppelbindung ergibt, die zu einem normalen Dien-Addukt führt. Allerdings handelt es sich in diesem Falle nur um die Öffnung eines Drei-, bzw. Vierringes und nicht um die sicher sehr viel schwierigere Sprengung eines Sechsrings.

Im Reaktionsprodukt von α -Pinen und Maleinsäure-anhydrid konnte nämlich neben dem bereits genannten Addukt in geringerer Menge noch ein zweites gefaßt werden. Es schmolz bei 90° und stellte offensichtlich ein normales Dien-Addukt-anhydrid mit einer Doppelbindung dar, welches sich auch in eine *trans*-Säure überführen ließ. Durch Mischschmelzpunkt erwies es sich als identisch mit dem Gemisch der beiden optisch aktiven Addukte von *l*- α -Phellandren und *d*- α -Phellandren (XV), von denen jedes für sich bei 126° schmilzt⁹⁾. Damit war nachgewiesen, daß α -Pinen unter den Umständen der Reaktion sich in beschränktem Maße durch Ringsprengung in α -Phellandren, also ein Terpen mit konjugierten Doppelbindungen umwandeln kann.



Um ganz sicher zu gehen, daß das Auffinden des Phellandren-Addukts nicht auf eine geringe Beimengung dieses Kohlenwasserstoffs in dem verwendeten α -Pinen zurückzuführen ist, wurde der bei der Pinen-Maleinsäure-anhydrid-Umsetzung unverbrauchte und wieder abdestillierte Kohlenwasserstoffanteil abermals mit Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Aber auch dieses α -Pinen, welches nun bestimmt von dem sehr schnell mit

⁹⁾ N. F. Goodway u. T. F. West, C. 1938 II, 2120; A. B. Birch, C. 1938 II, 2756.

Maleinsäure-anhydrid reagierenden α -Phellandren hätte frei sein müssen, ergab bei der zweiten Umsetzung abermals einen Teil α -Phellandren-Addukt.

Auch eine aus deutschem Holzterpentinöl isolierte Carenfraktion lieferte neben einem schon von Diels und Mitarbeitern dargestellten Addukt²⁾ bei entsprechender Aufarbeitung das α -Phellandren-Addukt. Vermutlich enthält diese Fraktion sowohl Δ^3 - wie Δ^4 -Caren. Für das erstere ist der Übergang in α -Phellandren ohne weiteres ersichtlich.

Es gibt also verschiedene Reaktionsmöglichkeiten zwischen Terpenen und Maleinsäure-anhydrid. Die Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen gehen ohne weiteres die normale Diensynthese ein. Eine Reihe von Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen lagert sich in Gegenwart von Maleinsäure bei der Reaktion in α -Terpinen um und ergibt auf diesem Umwege ebenfalls ein normales Dien-Addukt. Bei den bicyclischen Terpenen V und VIII wird teilweise der Drei- bzw. Vierring gesprengt, wobei α -Phellandren und durch dieses wiederum ein normales Dien-Addukt entsteht. Im allgemeinen jedoch bilden diese Terpene wie überhaupt die Terpenkohlenwasserstoffe ohne konjugierte Doppelbindungen Additionsverbindungen, welche vermutlich verschiedene Formen von Terpenylbernsteinsäuren darstellen, die besonders zur Polymerisation in der Hitze neigen und hierbei auch zusätzlich noch Maleinsäure-anhydrid anlagern können.

Schließlich sei noch erwähnt, daß in sehr geringen Mengen auch Nebenprodukte auftreten können, die als Neutralteile isoliert werden. Darunter wurde z. B. Borneol gefunden, welches vermutlich über Bornylester entstanden ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an verschiedene Terpenkohlenwasserstoffe mit isolierten Doppelbindungen vollzieht, ist nicht gleich. Sie steigt z. B. in der Reihenfolge α -Pinen — Limonen — Terpinolen. Letzteres reagiert, sobald die Temperatur erst einmal auf 160° gebracht worden ist, sogar unter Wärmeentwicklung. Daneben gibt es Terpene, die unter den genannten Bedingungen überhaupt kein Maleinsäure-anhydrid anlagern; zu ihnen gehören Camphen und Campher.

Die verschiedenen Terpen-Maleinsäure-Addukte stellen eine Gruppe von Substanzen dar, die in mehrfacher Hinsicht interessant und auch technisch von Wert sind. Es hat sich gezeigt, daß diese Addukte auch für die Untersuchung von Terpenfraktionen von Wichtigkeit sein können. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine genaue Kenntnis der verschiedenen Anlagerungsverbindungen und ihrer Bildungsweisen. Bei entsprechender Anwendung können diese Additionen indessen bei der Analyse von Terpenmischungen die bekannten, zur Identifizierung benutzten Anlagerungsverbindungen in wertvoller Weise ergänzen. Hierzu müßten dann allerdings auch die bisher noch nicht dargestellten Addukte der übrigen Terpenkohlenwasserstoffe zugezogen werden.

Beschreibung der Versuche.

A) Addukte aus Maleinsäure-anhydrid und Terpenkohlenwasserstoffen ohne konjugierte Doppelbindungen.

Maleinsäure-anhydrid wird mit der ber. Menge oder besser mit einem Überschuß des betreffenden Kohlenwasserstoffes unter Rühren und Rückfluß mindestens so lange erhitzt, bis die ursprünglich vorhandenen zwei Schichten verschwunden sind. Ein in die Reaktionsflüssigkeit eingetauchtes

Thermometer zeigt den Fortschritt der Adduktbildung am Steigen des Siedepunkts an. Je nach der Art des Terpens wird die Reaktion bei α -Pinen z. B. nach 4—6 Stdn., bei Limonen nach 3—4 Stdn. oder bei Terpinolen nach 1—2 Stdn. abgebrochen. Die unveränderten Anteile werden im Vakuum abdestilliert, die aus dem harzigen Rückstand bei 180—200°/14 mm übergehende Anteile durch kurzes Kochen in Lauge gelöst und allenfalls vorhandene geringe Mengen von unverseifbaren Bestandteilen durch Ausäthern abgetrennt. Die erkaltete alkalische Lösung wird angesäuert und das dabei ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, gewaschen und der Äther vorsichtig abgedampft. Der hinterbliebene ölige Rückstand wird mit wenig Essigester und weiter mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Nach einigen Stdn. oder Tagen setzt eine mehr oder weniger starke Krystallisation ein. Die abgessaugten Krystalle sind sehr unrein und werden aus Essigester umkrystallisiert.

Zur Abtrennung des sich in einigen Fällen bildenden α -Phellandren-Addukts (XV) wird die verseifte Lösung des Destillats nach dem Ansäuern mehrere Stdn. sich selbst überlassen. In dieser Zeit verwandelt sich das α -Phellandren-Addukt größtenteils in das Anhydrid zurück. Zieht man die öligen Additionsprodukte nunmehr mit Natriumbicarbonatlösung aus, so lösen sich wohl die unverändert gebliebenen Säuren aus V bis IX wieder, während das Anhydrid des Phellandren-Addukts unter diesen Umständen als „Neutralteil“ in den Äther geht. Die Bicarbonatlösung wird nun ihrerseits wieder auf krystalline Säure aufgearbeitet, während die Ätherlösung mit dem α -Phellandren-Adduktanhydrid eingedampft und zur Krystallisation mit Methanol angerührt wird. Diese „Bicarbonat-Trennung“ wird nötigenfalls wiederholt.

Die nicht destillierbaren Rückstände haben meist Säurezahlen von 520—560, während sich für ein im molekularen Verhältnis 1:1 gebildetes Produkt 480 errechnet. Auch die Bilanz der umgesetzten und der zurückgehaltenen Anteile von Terpen und Maleinsäure-anhydrid zeigt bei länger dauernden Reaktionen einen 10—20% betragenden Mehrverbrauch von Maleinsäure-anhydrid an. Andererseits finden sich manchmal geringe Mengen unverseifbarer Bestandteile, welche die Säurezahl auch unter den errechneten Wert bringen können.

Die Darstellung krystalliner Anhydride aus den Adduktsäuren wurde auf verschiedene Art und Weise zu erreichen versucht, z. B. durch Vakuumdestillation der Säuren oder durch deren Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Ausziehen des nach dem Eindampfen im Vak. hinterbliebenen Öles mit Petroläther. Nur beim Limonen-Addukt konnte indessen ein einigermaßen sauberes krystallines Anhydrid erhalten werden.

Die Veresterung der Addukte aus V—IX zu den Dimethyl- oder Diäthylestern geht unter der Einwirkung von HCl und H₂SO₄ nur sehr schlecht vonstatten; auch mit Dimethylsulfat wird hauptsächlich nur der Monoester gebildet.

Bei dem Versuch, die Adduktsäuren in *trans*-Säuren umzulagern, wurden die Dimethylester nach Hückel-Goth einige Stdn. mit Natrium-methylat oder -äthylat unter Rückfluß erhitzt und anschließend verseift und aufgearbeitet.

Die bei der katalytischen Hydrierung von Terpen-Maleinsäure-Addukten auftauchenden Schwierigkeiten wurden bereits erwähnt. Die Addukte wurden in Essigesterlösung mit Platinmohr als Katalysator hydriert. Die Menge

des hierzu verwendeten Katalysators wurde im Hinblick auf die schwere Hydrierbarkeit ziemlich hoch gewählt, und zwar wurden jeweils 0.3—0.5 g für 0.5—2.0 g Substanz eingesetzt. Allerdings wurde der gleiche Katalysator meist zu mehreren Versuchen benutzt. Zur Darstellung der hydrierten Adduktsäuren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Vielfach war das Hydrierungsprodukt nur sehr schlecht, in einigen Fällen überhaupt nicht zu kristallisieren.

1) Addukt aus α -Pinen (V).

Das verwendete α -Pinen wurde aus deutschem Balsamterpentinöl durch Vakuumdestillation über eine 2 m hohe Fraktionierkolonne als niedrigst-siedender Bestandteil erhalten. Sdp.₁₃ 45—48°.

n_D^{20} : 1.4682; d_4^{20} : 0.8581; $[\alpha]_D^{20}$: +27.9°.

Durch Umsetzung dieses Kohlenwasserstoffes mit reinem Maleinsäure-anhydrid wurde auf die oben angegebene Weise neben dem später beschriebenen α -Phellandren-Addukt eine krystalline Säure erhalten, die zur Analyse aus Essigester umkrystallisiert wurde und bei 169° schmolz.

2.753 mg Sbst.: 6.68 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.18, H 8.09.

Drehung in Aceton $c = 9.0$; α_D^{20} : —0.5° ($l = 1$ dm); $[\alpha]_D^{20}$: —5.5°.

Jodzahl (nach Margosches⁶⁾): 135. Ber. $[\bar{I}]$ 101.

Links drehendes α -Pinen französischer Herkunft ($[\alpha]_D^{19}$: —33.3°) ergab neben wenig α -Phellandren-Addukt eine Adduktsäure mit $[\alpha]_D^{19}$: —9.0°, die mit jener aus d - α -Pinen keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid konnte aus der Adduktsäure nur ein öliges Anhydrid erhalten werden, bei dessen Verseifung die Säure zurückgebildet wurde.

Hydrierung: In wiederholten Versuchen nahm diese Säure im Verlaufe von mehreren Std. weniger als 1 Mol. H₂ auf. Das Hydrierungsprodukt ließ sich durch Krystallisation in einen unveränderten Anteil und in eine gegen Permanganat gesättigte Substanz trennen, die nach mehrfacher Krystallisation aus Essigester bei 155° schmolz und sich durch die Analyse als Dihydrosäure erwies.

2.764 mg Sbst.: 6.69 mg CO₂, 2.17 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.01, H 8.78.

2) Addukt aus Limonen (VI).

Zur Reindarstellung dieses Addukts bzw. der Addukte der beiden optisch aktiven Antipoden wurden zwei Präparate der Firma Dr. Th. Schuchardt G. m. b. H., Görlitz, verwendet. Sdp.₁₃ 61—63°.

$[\alpha]_D^{20}$ des l -Limonens: —64.4°; des d -Limonens: +61.9°.

Die Ausbeute an krystallinem Rohprodukt betrug jeweils 4—5% d. Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester ergab sich in beiden Fällen eine Säure mit dem Schmp. 147°. Beide Substanzen waren optisch aktiv, und zwar drehte das l -Limonen-Addukt links und das d -Limonen-Addukt um den gleichen Wert rechts. Beide Säuren gaben zusammen keine Schmelzpunktsdepression.

2.866 mg Sbst.: 6.96 mg CO₂, 2.00 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.23, H 7.81.

Drehung in Aceton: $c = 5.0$; α_D^{20} : + bzw. —1.0° ($l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{20}$: + bzw. —20.0°.

Jodzahl: 181. Ber. $[\bar{I}]$ 201.

Hydrierung: Die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge H_2 wurde in wenigen Minuten aufgenommen.

2.00 g Sbst. lagerten 420 ccm H_2 an ($24^\circ/750$ mm).

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. $\sqrt[2]{\bar{2}}$ 406 ccm.

Auch bei wiederholten Versuchen konnte das Hydrierungsprodukt niemals kristallisiert werden.

Addukt-anhydrid: 0.5 g der Adduktsäure wurden mit 10 g Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. gekocht, dieses im Vak. abgedampft und der ölige Rückstand mit Petroläther ausgekocht. Aus diesem schied sich in sehr schlechter Ausbeute das Adduktanhydrid in Krystallen ab, die bei 42° schmolzen und beim Verseifen zur Adduktsäure zurückführten.

Bei der Behandlung des Dimethylesters der Adduktsäure mit Natriumäthylat wurde die unveränderte Säure zurückerhalten.

3) Addukt aus Terpinolen (VII).

Eine Terpinolen-Fraktion der Firma Dr. Th. Schuchardt G. m. b. H., Görlitz, wurde 2-mal sorgfältig über eine Widmer-Spirale fraktioniert und die bei $72-73^\circ/14$ mm übergehende Hauptfraktion zur Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid verwendet. Bei der Bromierung in Petroläther ergab diese Fraktion in guter Ausbeute das bei 116° schmelzende Terpinolen-tetra-bromid.

Aus dieser Fraktion ließ sich durch 1-stdg. Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid eine kristallisierte Adduktsäure in 16-proz. Ausbeute darstellen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigester stieg ihr Schmp. auf $182^{10)}$. Sie war optisch inaktiv.

2.818 mg Sbst.: 6.88 mg CO_2 , 2.05 mg H_2O .

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.59, H 8.14.

Jodzahl: 181. Ber. $\sqrt[2]{\bar{2}}$ 201.

Bei Versuchen, ein kristallines Anhydrid aus der Adduktsäure darzustellen, konnte in einem Falle eine wachsartige Masse erhalten werden, die bei etwa 90° schmolz und beim Verseifen die ursprüngliche Säure zurückgab.

Eine *trans*-Säure konnte nach der Methode von Hüchel-Goth nicht erhalten werden.

Monomethylester: Löste man die Säure in Methanol und leitete HCl ein, so schied sich nach einigem Stehenlassen in der Kälte der bei 110° schmelzende und ausgezeichnet kristallisierende Monomethylester ab, der beim Verseifen die Adduktsäure zurückgab.

Hydrierung: Sowohl die Adduktsäure wie ihr Monomethylester wurden oftmals hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffaufnahme war stets nach wenigen Min. erfolgt. Dann wurde die Hydrierung allmählich langsamer, bis sie nach Aufnahme von 1.5—1.6 Mol. H_2 regelmäßig zum Stillstand kam. Das Hydrierungsprodukt erwies sich gegen Permanganat noch ungesättigt. Durch Krystallisation konnte daraus neben ungesättigter Substanz eine bei 157° schmelzende Säure erhalten werden, die

¹⁰⁾ Die von W. Sander mann geäußerte Meinung, daß aus Terpinolen mit Maleinsäure-anhydrid das Addukt des α -Terpinens entstehen würde (Seifensieder-Ztg. **65**, 553 [1938]), ist demnach unrichtig.

gegen Permanganat gesättigt war und deren Analyse eher auf eine Tetrahydro- als auf eine Dihydrosäure schließen ließ.

2.787 mg Sbst.: 6.66 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₁₄H₂₄O₄ (C₁₄H₂₂O₄). Ber. C 65.58 (66.10) H 9.44 (8.72).

Gef. „ 65.17, „ 8.83.

Der nicht durchhydrierte Monomethylester konnte nicht kristallisiert werden.

4) Addukt aus Caren (VIII bzw. IX).

Wie ursprünglich auch bei den bereits aufgeführten Terpenen, so war besonders bei diesem Kohlenwasserstoff der Gang der Versuche so, daß zunächst ein neues Addukt aus den Reaktionsprodukten aus Maleinsäure-anhydrid mit Terpentinöl isoliert wurde. Dann erst wurde die Terpenfraktion festgestellt, die im besonderem Maße eben dieses Addukt ergab und schließlich wurde diese Terpenfraktion identifiziert.

So wurde unter den Reaktionsprodukten von deutschem Balsam- und von deutschem Holzterpentinöl neben dem Addukt aus α -Pinen eine Säure gefunden, die mit 183° etwa den gleichen Schmelzpunkt hatte wie die Addukt-säure aus Terpinolen, die sich aber von dieser durch eine starke Schmelzpunktsdepression als verschieden erwies. Zudem war sie im Gegensatz zum Terpinolen-Addukt optisch aktiv.

2.781 mg Sbst.: 6.82 mg CO₂, 1.95 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.88, H 7.84.

Drehung in Aceton: $c = 4.6$; $[\alpha]_D^{25}$: -0.4° ($l = 1$ dm); $[\alpha]_D^{35}$: -8.7° .

Jodzahl: 126. Ber. \bar{I} 101.

Aus dieser Adduktsäure konnte nach Hückel-Goth keine *trans*-Säure erhalten werden. Ebenso blieben Versuche, ein kristallisiertes Anhydrid aus der Adduktsäure darzustellen, erfolglos.

Hydrierung: Bei der Hydrierung verhielt sich die Säure wie das Addukt aus α -Pinen, d. h., es wurde auch nach stundenlanger Hydrierung stets weniger als 1 Mol H₂ aufgenommen. Aus dem Hydrierungsprodukt konnte eine bei 211° schmelzende Dihydrosäure isoliert werden, die sich gegen Permanganat als gesättigt erwies.

2.740 mg Sbst.: 6.65 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.10, H 8.72. Gef. C 66.19, H 8.58.

Identifizierung der Terpenfraktion.

Nach sorgfältiger Fraktionierung des deutschen Holzterpentinöls zeigte es sich, daß die fragliche Säure in guter Ausbeute aus einer bei 55—57°/13 mm, also etwa 10° höher als α -Pinen siedenden Fraktion entstand. n_D^{25} : 1.4705; d_D^{25} : 0.8682; $[\alpha]_D^{25}$: $+13.1^\circ$.

Die katalytische Hydrierung dieses Terpens ergab nur eine Doppelbindung; es mußte also ein bicyclischer Kohlenwasserstoff vorliegen.

2.22 g Sbst. lagerten 430 ccm H₂ an (19°/752 mm).

C₁₀H₁₆. Ber. \bar{I} 405 ccm.

Auf Grund des Siedepunkts war zu erwarten, daß es sich hier entweder um β -Pinen oder um Caren handelte. Das Ergebnis von zwei Permanganat-oxydationen dieses Kohlenwasserstoffes sprach einwandfrei für das letztere. Es konnte keine Spur der aus β -Pinen zu bildenden und leicht isolierbaren Nopinsäure gefunden werden, dagegen ergaben sich Substanzen, die jenen

aus der Oxydation von Caren stammenden¹¹⁾ gleichen. Zudem gab diese Fraktion in allerdings geringer Ausbeute das für Δ^3 -Caren charakteristische, bei 146° unter Zersetzung schmelzende Nitrosat.

Demnach enthält also die fragliche Terpenfraktion hauptsächlich Caren und die gefundene Säure ist vermutlich mit jener identisch, die Diels und Mitarbeiter ebenfalls aus Caren darstellten²⁾. Es steht allerdings nicht fest, ob dieses Addukt aus Δ^3 - oder Δ^4 -Caren entstanden ist, da die fragliche Terpenfraktion wohl beide Carene enthielt.

Neben dieser Säure wurde durch die „Bicarbonat-Trennung“ auch das α -Phellandren-Addukt in geringer Menge unter den Reaktionsprodukten dieser Fraktion gefunden.

B) Addukte der Terpenkohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen.

1) Darstellung des α -Terpinen-Addukts (X) aus Terpenkohlenwasserstoffen ohne konjugierte Doppelbindungen.

Diejenigen Terpene, welche die bisher beschriebenen Addukte durch Umsetzung mit reinem Maleinsäure-anhydrid ergeben, reagieren mit Maleinsäure anders. Während im ersten Falle beide Komponenten sofort zusammengegeben werden können und stundenlang zum Sieden erhitzt werden müssen, bis eine weitgehende Umsetzung eingetreten ist, verläuft die letztgenannte Art der Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und es entsteht hier fast augenblicklich aus den Kohlenwasserstoffen V—IX das Anhydrid des α -Terpinen-Addukts (X). Es genügt auch schon die Anwesenheit von 20—30% Maleinsäure zu 70—80% Maleinsäure-anhydrid oder der Zusatz von etwas Wasser zum Maleinsäure-anhydrid, um die Reaktion in die genannte Richtung zu lenken. Ein Teil der Maleinsäure verwandelt sich schnell in Fumarsäure, die sich im Reaktionsprodukt krystallin abscheidet.

Nach Beendigung der Reaktion wird der zweckmäßig im Überschuß verwendete Kohlenwasserstoff im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 10-proz. Natronlauge verseift, wobei das sehr schwer lösliche Natriumsalz des α -Terpinen-Addukts ausfällt. Dieses wird abgesaugt, in viel Wasser gelöst und vorsichtig angesäuert; die Säure des Addukts scheidet sich hierbei meist sofort krystallin ab.

Die Säure geht sehr leicht wieder in das Anhydrid über, z. B. teilweise schon beim Umkrystallisieren. Aus diesem Grunde haben wohl auch Diels und Mitarbeiter beim Hydrieren der freien Säure das hydrierte Anhydrid erhalten²⁾. Destilliert man nämlich nach der Hydrierung das Lösungsmittel im Vakuum ab, so läßt sich die bei 145° schmelzende Dihydrosäure ohne weiteres erhalten.

Jodzahl des Adduktanhydrids: 5. Ber. $\frac{1}{1}$ 108.

Jodzahl der Adduktsäure: 104. Ber. $\frac{1}{1}$ 101.

2) Bildung des α -Phellandren-Addukts (XV) aus α -Pinen (V) und Caren (VIII).

Durch die „Bicarbonat-Trennung“ läßt sich aus dem Reaktionsprodukt von α -Pinen und Caren mit reinem Maleinsäure-anhydrid neben den schon beschriebenen Säuren ein Addukt fassen, welches sehr leicht wieder Wasser

¹¹⁾ J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **117**, 570 [1920]; **121**, 2292 [1922]; J. L. Simonsen u. M. G. Rou, Journ. chem. Soc. London **123**, 549 [1923]; F. W. Semmler u. H. v. Schiller, B. **60**, 1591 [1927].

abspaltet und deshalb als freie Säure nicht erhalten werden konnte. Das ausgezeichnet krystallisierende Anhydrid schmolz im allgemeinen bei 90—95°, mitunter jedoch auch höher, z. B. von 90—110°. Durch Umkrystallisation aus Methanol konnte ebenfalls kein fester Schmelzpunkt erzielt werden. Die Substanz lagerte kein Jod an und ließ sich nicht katalytisch hydrieren. Offenbar handelte es sich um ein normales Dien-Addukt mit einer Doppelbindung. Nach Hückel-Goth konnte über den Dimethylester dieses Addukts eine bei 235° schmelzende *trans*-Säure dargestellt werden.

Ein Gemisch der Addukte von *l*- α -Phellandren und von *d*- α -Phellandren verhielt sich wie dieses Addukt. Zum Beweis wurden diese Addukte aus den entspr. Kohlenwasserstoffen dargestellt¹²⁾.

l- α -Phellandren $[\alpha]_D^{20}$: -110°; Schmp. des Addukts 126°.

d- α -Phellandren $[\alpha]_D^{20}$: + 76°; Schmp. des Addukts 126°.

Beide Addukte wiesen im Gemisch einen Schmelzbereich von 90—120° auf. Gleiche Teile, zusammen aus Methanol krystallisiert, ergaben ein einheitlich bei 90—92° schmelzendes Produkt, welches mit dem oben gefundenen Addukt keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

3) Allo-ocimen-Addukt (XIII oder XIV).

Allo-ocimen (XII) wurde aus α -Pinen nach den Angaben von Arbusow⁵⁾ dargestellt. Sdp.₉ 73°. d^{20} : 0.8140; n_D^{20} : 1.5382.

Die katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffes ergab drei Doppelbindungen.

3.63 g Sbst. lagerten 2020 ccm H₂ an (23°/750 mm).

C₁₀H₁₆. Ber. $\left|\frac{2}{3}\right|$ 2025 ccm.

Addukt-anhydrid: 27.2 g Allo-ocimen wurden mit 18.6 g Maleinsäureanhydrid vermischt und bis zur einsetzenden Reaktion leicht erwärmt. Durch gute Kühlung wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur 100° nicht überstieg. Nach Beendigung der Reaktion wurden wenige unveränderte Anteile im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Methanol zur Krystallisation angerührt. Das 2-mal aus Petroläther und Methanol umkrystallisierte Addukt schmolz bei 84°.

Hydrierung des Addukt-anhydrids:

2.00 g Sbst. lagerten 420 ccm H₂ an (20°/757 mm).

C₁₄H₁₈O₃. Ber. $\left|\frac{2}{2}\right|$ 424 ccm.

Das hydrierte Produkt war in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es erstarrte schließlich, wurde auf Ton abgepreßt und schmolz nach dem Waschen mit Methanol bei 118°.

Adduktsäure: Aus dem Addukt-anhydrid wurde durch Verseifen die Säure dargestellt, deren Schmelzpunkt nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigester-Petroläther bei 170° lag¹³⁾.

Hydrierung der Adduktsäure:

1.50 g Sbst. lagerten 300 ccm H₂ an (20°/756 mm).

C₁₄H₂₀O₄. Ber. $\left|\frac{2}{2}\right|$ 298 ccm.

Schmp. der hydrierten Säure 172°.

¹²⁾ Proben der beiden Kohlenwasserstoffe wurden in lebenswürdiger Weise von der Firma Schimmel u. Co., Miltitz, zur Verfügung gestellt.

¹³⁾ Arbusow (l. c.) gibt 154.5—155.5° an.

1. Umwandlungsprodukt: Die Allo-ocimen-Adduktsäure konnte durch kurzes Kochen mit Eisessig und Abdampfen desselben im Vak. wieder in das Anhydrid übergeführt werden. Wurde an Stelle des Eisessigs Essigsäure-anhydrid verwendet, so hinterblieb ein Öl, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde in Natriumbicarbonatlösung gelöst und durch Ansäuern daraus eine isomere Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Lösung bei 189° schmolz.

2.802 mg Sbst.: 6.83 mg CO₂, 2.06 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.48, H 8.22.

Wurde das Allo-ocimen-Addukt-anhydrid einige Stdn. auf 200—220° erhitzt und anschließend von polymerisierten Anteilen im Vak. abdestilliert, so ließ sich aus dem Destillat mit Bicarbonatlösung ebenfalls die bei 189° schmelzende Säure ausziehen. Ein krystallisiertes Anhydrid konnte aus dieser nicht dargestellt werden.

Hydrierung des 1. Umwandlungsproduktes: Wie die ursprüngliche Adduktsäure wies auch diese Substanz zwei Doppelbindungen auf.

0.50 g Sbst. lagerten 92 ccm H₂ an (25°/744 mm).

C₁₄H₂₀O₄. Ber. $\frac{1}{2}$ 101 ccm.

Die hydrierte Säure schmolz bei 163°.

2. Umwandlungsprodukt: Die Allo-ocimen-Adduktsäure wurde mit Methanol und Schwefelsäure verestert. Der Dimethylester wurde mit Natriummethylat in Methylalkohol unter Rückfluß gekocht, durch Wasserzusatz verseift und nach dem Ansäuern eine Säure erhalten, die bei 226° schmolz. Die gleiche Säure wurde auf diese Weise auch aus der bei 189° schmelzenden Säure erhalten. Schließlich zeigte es sich, daß schon beim Verseifen eines mit Dimethylsulfat hergestellten Dimethylesters mit wäßriger Natronlauge die bei 226° schmelzende Säure gebildet wurde und daß selbst das ursprüngliche Adduktanhydrid bei längerer Behandlung mit Natriummethylat in diese Säure überging.

Die so erhaltene Säure spaltete beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und bei der Destillation im Vak. nicht so leicht Wasser ab wie die ursprüngliche Adduktsäure.

Hydrierung des 2. Umwandlungsproduktes: Auch diese Säure wies zwei Doppelbindungen auf.

0.50 g Sbst. lagerten 98 ccm H₂ an (21°/732 mm).

C₁₄H₂₀O₄. Ber. $\frac{1}{2}$ 102 ccm.

Die hydrierte Säure war sehr schwer zur Krystallisation zu bringen und schmolz unrein zwischen 160 und 200°. Sie konnte durch Umkrystallisation nicht gereinigt werden, ergab aber mit den anderen hydrierten Säuren eine Schmelzpunktsdepression.

3. Umwandlungsprodukt: 5 g Allo-ocimen-Addukt-anhydrid wurden mit 0.25 g ZnCl₂ in 10 g Eisessig 30 Min. auf 100° erhitzt, dann mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die Ätherlösung mit Bicarbonatlösung ausgezogen. Beim Ansäuern derselben schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Lösung bei 227° schmolzen, bei dem Versuch einer katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff anlagerten, nur die Jodzahl 33 aufwiesen, jedoch Permanganat in sodaalkalischer Lösung entfärbten. Diese Substanz ließ beim Titrieren wie beim Verseifen nur eine Carboxylgruppe be-

einem Mol.-Gew. von 234 erkennen. Ebenso ergab auch die Analyse, daß die neue Substanz gleiche Zusammensetzung hatte wie das Addukt-anhydrid.

2.855 mg Sbst.: 7.51 mg CO₂, 2.02 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 71.75, H 7.75. Gef. C 71.74, H 7.91.

423.0 mg Sbst. verbr. 18.02 ccm n/10-NaOH.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. 1 Carboxyl 18.05 ccm.

Dilacton und Monolactonsäure: Aus der Ätherlösung des obigen Versuchs krystallisierte ebenfalls eine Substanz aus, die bei 186° schmolz und gesättigt war. Die Analyse ergab, daß hier ein Dilacton vorlag.

3.820 mg Sbst.: 6.90 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.62, H 8.00. Gef. C 66.73, H 7.89.

Kochte man die Allo-ocimen-Adduktsäure mit verd. Schwefelsäure, so ging der größte Teil in Lösung. Nach dem Abfiltrieren des Ungelösten krystallisierte beim Abkühlen ebenfalls das bei 186° schmelzende Dilacton aus. Dieses ließ sich zu einem sehr wasserlöslichen Körper verseifen, der durch sofortiges und wiederholtes Ausschütteln der verseiften und neutralisierten Lösung in geringer Menge ölig isoliert werden konnte. Ließ man dagegen die vorsichtig angesäuerte Lösung einige Tage stehen, so schied sich eine bei 243° schmelzende Monolactonsäure in langen Nadeln aus.

33.5 mg Sbst. verbr. 1.22 ccm n/10-NaOH.

C₁₄H₂₂O₅. Ber. 1 Carboxyl 1.24 ccm.

4) Addukte aus α -(III) und β -Pyrone (IV).

Aus dem Pyrolysat des α -Pinens wurden neben dem Allo-ocimen tiefer siedende Fraktionen erhalten. Die beiden Fraktionen

I. 52—53°/16 mm und II. 56—57°/16 mm

reagierten mit Maleinsäure-anhydrid unter starker Wärmeentwicklung.

α -Pyrone-Addukt: Aus I (α -Pyrone-Fraktion) wurde in sehr guter Ausbeute eine nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigester bei 184° schmelzende Adduktsäure¹⁴⁾ erhalten, die sich nicht hydrieren ließ, kein Jod anlagerte und in sodaalkalischer Lösung selbst Permanganat nur langsam entfärbte. Durch Destillation der Säure im Vak. wurde daraus das Anhydrid erhalten, das nach dem Krystallisieren aus Methanol bei 93° schmolz und ebenfalls weder Jod noch Wasserstoff anlagerte.

β -Pyrone-Addukt: Das Reaktionsprodukt aus Fraktion II wurde im Vak. destilliert und das Destillat mit Petroläther angerührt. Das Addukt-anhydrid des β -Pyrone schied sich hierbei in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 163° schmolzen und sich wie das α -Phellandren-Addukt weder hydrieren ließen, noch eine Jodzähl zeigten. Durch Verseifen ergab dieses Anhydrid eine bei 140° schmelzende Säure¹⁵⁾, die wiederum gegen Anlagerung von Jod und Wasserstoff beständig war und sich sehr schnell in das Anhydrid zurückverwandelte.

¹⁴⁾ Dupont u. Dulou (l. c.) geben 195° an.

¹⁵⁾ Dupont u. Dulou (l. c.) geben 154° an.