

0.3620 g Sbst.: 0.0185 g H<sub>2</sub>O. — 0.2025 g Sbst.: 0.0419 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1095 g Sbst. (bei 80° getrockn.): 8.2 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na, H<sub>2</sub>O (344.1). Ber. H<sub>2</sub>O 5.24, Na 6.69.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Na (326.1). Ber. N 8.59.

Gef. H<sub>2</sub>O 5.11, Na 6.70, N 8.69.

Säure-Spaltung des Natriumsalzes der Aceton-Verbindung VII: 1.0655 g Na-Salz wurden mit 3.1 ccm *n*-HCl (1 Mol) und Wasser auf 50 ccm gelöst.  $[\alpha]_D^{20} = +28.7^{\circ} \rightarrow -8.0^{\circ}$  (ber. auf Na-Salz),  $= +40.11^{\circ} \rightarrow -11.2^{\circ}$  (ber. auf Lacton). Nach 2 Tagen krystallisierten spontan 0.3 g des  $\delta$ -Lactons vom Schmp. 186° nach Sintern von 174° an und  $[\alpha]_D^{20} = +64.5^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 2.56$ ),  $= -72.9^{\circ}$  (Wasser;  $c = 0.4048$ ).

4.514 mg Sbst.: 9.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (264.1). Ber. C 54.54, H 4.58.

Gef. „ 54.44, „ 4.64.

Aus der nunmehr rechtsdrehenden Mutterlauge schieden sich Lacton-Gemische ab, deren spez. Drehungen in Pyridin zwischen +92° und +124° lagen.

Nachdem wir das  $\delta$ -Lacton einmal rein erhalten hatten, gelang seine Gewinnung auch direkt aus dem Natriumsalz der 3-[*d*-Erythro-1'.2'.3'-trioxy-propyl-1']-chinoxalin-2-carbonsäure, besonders wenn ein Überschuß von 5–10 Äquiv. HCl angewendet wurde. Nach 3–5 Stdn. hatten sich bis zu 65 % d. Th.  $\delta$ -Lacton abgeschieden.

Die Acetylierung des  $\delta$ -Lactons mit siedendem Acetanhydrid führte zu keinem krystallisierten Produkt. Indessen entstand bei der Acetylierung in Pyridin bei 40° zu 80 % d. Th. das Diacetat des  $\delta$ -Lactons, das aus einem Gemisch von 5 Tln. Aceton + 1 Tl. Alkohol auf Zusatz von 6 Tln. Wasser in beiderseits zugespitzten Prismen vom Schmp. 145.5° krystallisierte.

$[\alpha]_D^{20} = +78.7^{\circ}$  (Chloroform;  $c = 2.21$ ),  $= +65.0^{\circ}$  (Pyridin;  $c = 2.416$ ).

0.1285 g Sbst.: 0.2758 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O. — 0.3048 g Sbst.: 22.3 ccm N (21°, 750 mm). — 0.2985 g Sbst.: 9.5 ccm *n*/<sub>4</sub>-NaOH.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (330.1). Ber. C 58.16, H 4.37, N 8.49, 2 CO.CH<sub>3</sub> 26.07.

Gef. „ 58.54, „ 4.57, „ 8.38, Acetyl 34.2.

Bei Behandlung mit methylalkohol. Ammoniak gibt das  $\delta$ -Lacton das gleiche Amid wie das  $\gamma$ -Lacton.

## 110. B. Arbusow: Über die Isomerisation des $\alpha$ -Pinens zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen), I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Laborat. d. Organ. Chemie, Butlerow-Institut, Kasan.]

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Vor kurzem habe ich gezeigt<sup>1)</sup>, daß  $\alpha$ -Pinen beim Leiten seiner Dämpfe über den nicht-reduzierten Chrom-Kupfer-Katalysator von Adkins<sup>2)</sup> oder einen Kobalt-Thorium-Katalysator<sup>3)</sup> bei 340–400° leicht isomerisiert wird. Unter den Produkten der Isomerisation entdeckte ich, neben monocyclischen Terpenen (Dipenten, einem Terpen (?) C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), bedeutende Mengen (bis 25 % des verwendeten  $\alpha$ -Pinens) eines Terpens C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, das zweifellos zu den Verbindungen mit offener Kette gehört und folgende Konstanten besaß:

<sup>1)</sup> B. Arbusow, Journ. Obsts. Chim. (russ.) **3**, 21, 28 [1933].

<sup>2)</sup> H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1091 [1931].

<sup>3)</sup> F. Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 61 [1932].

Sdp. 87—87.5° bei 16 mm, 193.5—194.5° bei 760 mm;  $n_D^{15} = 1.5448$ ;  $d_4^{15} = 0.8162$ ;  $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ .

Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften und der physikalischen Konstanten des Terpens lehrte, daß es dem Allo-ocimen nahesteht, welches von van Romburgh entdeckt und von Enklaar<sup>4)</sup> näher untersucht wurde. Die Zugehörigkeit des Terpens aus  $\alpha$ -Pinen zu den aliphatischen Verbindungen wurde nachgewiesen: 1) durch seine Reduktion mit Natrium und Alkohol zu einem Dihydro-terpen mit zwei doppelten Bindungen, welches dem Dihydro-alloocimen von Enklaar<sup>5)</sup> nahesteht, 2) durch seine Reduktion mittels Wasserstoffs und dem Katalysator von Adkins zu einem Tetrahydro-terpen mit nur noch einer doppelten Bindung, 3) durch Reduktion nach Sabatier mit Hilfe von Nickel zum *d,l*-2.6-Dimethyl-octan.

Bei der Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid nach Diels und Alder<sup>6)</sup> wurde aus dem aliphatischen Terpen ein gut krystallisierendes Additionsprodukt vom Schmp. 81—82° erhalten. Die entsprechende Säure  $C_{14}H_{20}O_3$  besaß den Schmp. 154.5—155.5°. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure geht eine Isomerisation<sup>7)</sup> vor sich, und es entsteht eine Säure vom Schmp. 189—190°. Die erwähnten krystallinischen Derivate ermöglichen die leichte Identifizierung des von mir erhaltenen Terpens.

Die Frage nach der Identität des aliphatischen Terpens aus  $\alpha$ -Pinen mit dem Allo-ocimen hätte endgültig durch einen Vergleich der von mir erhaltenen krystallinischen Produkte mit den aus Allo-ocimen darstellbaren entschieden werden können; doch hatte ich leider kein Allo-ocimen zur Verfügung, und auch das Additionsprodukt des letzteren mit Maleinsäure-anhydrid ist noch nicht beschrieben.

In der vorliegenden Mitteilung gebe ich eine Reihe von Einzelheiten über die Darstellung des aliphatischen Terpens und über die Untersuchung seiner Eigenschaften an.

### Isomerisation des $\alpha$ -Pinens zum aliphatischen Terpen.

Von Wichtigkeit war hierbei die Frage, ob zu dieser Isomerisation spezifisch wirkende Katalysatoren erforderlich sind, oder, ob die Temperatur-Verhältnisse die Hauptrolle spielen. Meine Versuche unter Verwendung anderer Katalysatoren, sowie von Röhren, die mit Glasscherben gefüllt waren, haben diese Voraussetzung als durchaus zutreffend erwiesen. So ist es gelungen, beim Leiten des  $\alpha$ -Pinens über reduziertes Kupfer oder einfach durch Röhren, die mit Scherben von „Suprax“-Glas gefüllt waren, bei 340—350° dieselbe Ausbeute an dem aliphatischen Terpen, wie früher, zu erzielen (26 %). Während demnach die Art des Katalysators keinen Einfluß auf die Ausbeute hat, spielen Temperatur und Geschwindigkeit des Einstromens der Dämpfe eine bedeutende Rolle (bei 345—355° Ausbeute 26 %, bei 380—390° 17 %).

Es ist höchst wahrscheinlich, daß die Bildung des aliphatischen Terpens aus dem  $\alpha$ -Pinen immer stattfindet, wenn letzteres einer hohen Temperatur (> 300°) unterworfen wird, besonders wenn dabei die Reaktionsprodukte baldigst aus der Hochtemperatur-Zone entfernt werden. Der Umstand, daß die früheren Forscher das aliphatische Terpen nicht entdeckten, findet

<sup>4)</sup> Enklaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 171 [1907], **27**, 424 [1908], **36**, 235 [1917].

<sup>5)</sup> Enklaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 174 [1907].

<sup>6)</sup> Diels u. Alder, A. **470**, 65 [1929].

<sup>7)</sup> Diels u. Alder, loc. cit.

seine Erklärung darin, daß entweder zu hohe Temperaturen angewendet wurden (600–700°)<sup>8)</sup>, oder daß die das aliphatische Terpen enthaltenden Fraktionen irrtümlich als Polymerisationsprodukte betrachtet wurden<sup>9)</sup>.

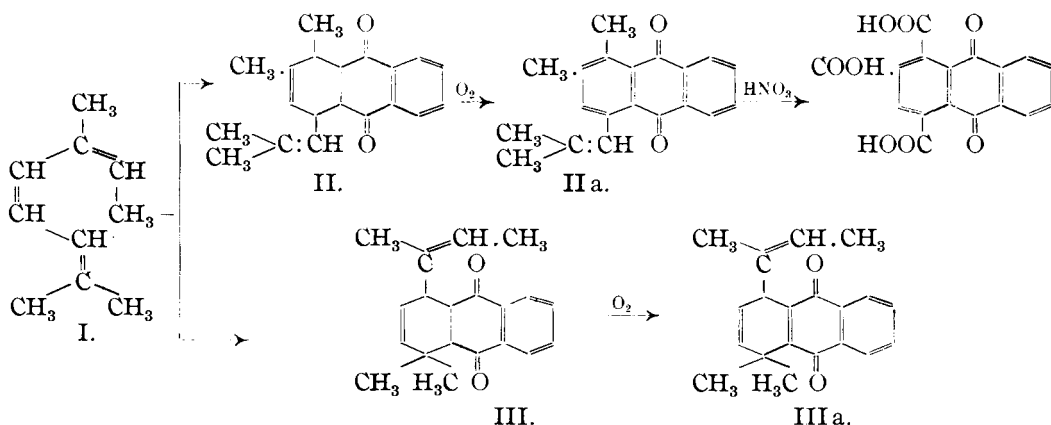
Andrerseits war bezüglich des Verlaufs der Isomerisation des  $\alpha$ -Pinsens nicht nur die Frage nach der Umwandlung in das aliphatische Terpen, sondern auch die Aufklärung der Vorgänge bei der Entstehung der anderen Produkte, des Dipentens und des Terpens von unbekannter Struktur, von Interesse. Vor allem fragte es sich, ob die Bildung des aliphatischen Terpens mit der Entstehung von Dipenten verbunden war, oder umgekehrt das Dipenten sich aus dem aliphatischen Terpen bildete, oder endlich, ob die Bildungen des Dipentens und des aliphatischen Terpens unabhängig von einander verliefen. Bis jetzt scheint es, daß beide Prozesse nebeneinander hergehen. Bei der Einwirkung hoher Temperaturen (300°) auf das aliphatische Terpen verändert es sich bald und liefert ein Terpen mit den folgenden Konstanten:

Sdp. 57–58.5°/14 mm;  $n_D^{20} = 1.4785$ ,  $d_4^{20} = 0.8422$ ; M.-R. 45.75, ber. für  $C_{10}H_{16}$   $\sqrt[2]{2}$  45.25.

Außerdem entstehen Polymerisationsprodukte, wahrscheinlich Di- und Triterpene. Dipenten liefert, wie bekannt<sup>10)</sup>, beim Erhitzen auf hohe Temperaturen kein aliphatisches Terpen.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthochinon auf das aliphatische Terpen.

Diels und Alder<sup>11)</sup> haben bewiesen, daß  $\alpha$ -Naphthochinon sich mit Dienen verbindet, wobei Derivate teilweise hydrierter Anthrachinone entstehen, die sich ihrerseits zu Anthrachinonen dehydrieren lassen. Die Reaktion mit  $\alpha$ -Naphthochinon ist in letzter Zeit öfters zur Feststellung der Struktur von Dienen benutzt worden<sup>12)</sup>. Wenn man für das aliphatische Terpen aus  $\alpha$ -Pinen die Struktur des Allo-ocimens (I) annimmt, so kann man bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthochinon die Bildung der Additionsprodukte II und III erwarten:



<sup>8)</sup> Sabatier u. Gaudion, Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 670 [1919].

<sup>9)</sup> P. Mulcey, Bull. Inst. du Pin, Nr. **20**, 21 [1931].

<sup>10)</sup> B. Arbusow, loc. cit.

<sup>11)</sup> Diels u. Alder, B. **62**, 2337 [1929].

<sup>12)</sup> Carothers, Williams, Arnold, Kollins, Kirby, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4203 [1931]; Carothers u. andere, ibid. **55**, 786 [1933]; Carothers u. Jacobson, ibid. **55**, 1624 [1933].

Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthochinon auf das aliphatische Terpen erhielt ich ein Additionsprodukt  $C_{20}H_{22}O_2$  in der Form farbloser Krystalle vom Schmp.  $122^0$ . Bei der Dehydrierung durch Luft in Gegenwart von Ätzkali entstand aus ihm ein Dehydrierungsprodukt (leuchtend gelbe Krystalle, Schmp.  $120-120.5^0$ ), das jedoch kein Anthrachinon-, sondern ein Dihydro-anthrachinon-Derivat  $C_{20}H_{20}O_2$  war. Wie Diels und Alder<sup>13)</sup> gezeigt haben, ist bei der Dehydrierung ein Dihydroderivat in dem Falle erhältlich, wenn in dem Ausgangsprodukt ein Kohlenstoffatom zwei substituierende Gruppen trägt; deshalb, und auch aus den weiter unten erwähnten Gründen, muß das Additionsprodukt die Formel III und das Dehydrierungsprodukt die Formel IIIa haben.

Die Oxydation der Verbindung  $C_{20}H_{20}O_2$  mit Salpetersäure lieferte eine Säure, deren Struktur noch nicht festgestellt ist. Die Formel II muß aber abgelehnt werden, da in diesem Falle bei der Oxydation des Dehydrierungsproduktes die in der Literatur beschriebene Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) entstehen müßte. Die erhaltenen Derivate III und IIIa können zur Identifizierung des Terpens dienen.

#### Einwirkung von Schwefelsäure und Eisessig auf das aliphatische Terpen.

Enklaar<sup>14)</sup> hat gefunden, daß das Allo-ocimen sich in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure + Eisessig scharf von anderen aliphatischen Terpenen unterscheidet. Myrcen und Ocimen liefern hierbei die entsprechenden Alkohole, Allo-ocimen aber verwandelt sich rasch in hochsiedende, in Essigsäure unlösliche Produkte, wahrscheinlich Di- und Triterpene; daneben entstehen kleine Mengen Ocimen. Bei der Einwirkung des Bertram-Reaktivs auf das aliphatische Terpen aus  $\alpha$ -Pinen ergab sich ein vollständig ähnliches Bild. Es schied sich rasch eine unlösliche Schicht aus, die bei der Destillation Dipenten (Tetrabromid, Schmp.  $124-125^0$ ) ergab. Die Hauptmasse bildete jedoch ein hochsiedendes Produkt, aus welchem sich ein unbekanntes Diterpen mit folgenden Konstanten abscheiden ließ: Sdp.  $142-143^0/4$  mm;  $d_4^{23}$  0.8654,  $n_D^{23}$  1.5080; M.-R. 93.56, ber. für  $C_{20}H_{32}$   $\frac{1}{5}$  92.22. Die Bildung von Dipenten bei der Bertram-Reaktion kann entweder durch eine Cyclisation des aliphatischen Terpens in Gegenwart von Säure, oder durch einen Dipenten-Gehalt des verwendeten aliphatischen Terpens erklärt werden, das nachweislich unrein war. Allerdings war das Terpen bei den Versuchen von Enklaar (das Allo-ocimen wurde aus Ocimen erhalten) ebenfalls unrein. Für das Allo-ocimen, wie auch für das aliphatische Terpen aus  $\alpha$ -Pinen ist es mithin charakteristisch, unter der Einwirkung des Bertram-Reaktivs in Di- und Polyterpene verwandelt zu werden. Alles dies spricht für die Identität des aliphatischen Terpens mit dem Allo-ocimen, doch ist diese Identität noch nicht streng bewiesen.

#### Beschreibung der Versuche.

Isomerisation des  $\alpha$ -Pinens mit einem Kupfer-Katalysator.

Das zur Isomerisation verwendete  $\alpha$ -Pinen war aus Harz-Terpentin von *Pinus silvestris* ausgeschieden und besaß folgende Konstanten: Sdp.  $37^0/8$  mm,  $n_D^{20}$  = 1.4675,

<sup>13)</sup> Diels u. Alder, B. **62**, 2342 [1929].

<sup>14)</sup> Enklaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 177 [1907].

$d^{19} = 0.8590$ ,  $[\alpha]_D = +35.5^\circ$ . Der Katalysator wurde bereitet durch Reduzieren von gekörntem Kupferoxyd mit Methanol. Das Pinen tropfte in der Menge von 70 g pro Stunde durch einen Trichter in eine Röhre aus „Suprax“-Glas ein, die in einem elektrischen Ofen lag. Das Katalysat gelangte durch einen Kühler in die Vorlage. Die Isomerisations-Temperatur war  $340-350^\circ$ .

Aus 250 g Pinen wurden 247 g Katalysat erhalten:  $n_D^{22} = 1.4960$ ,  $d^{20} = 0.832$ . Seine Destillation mit Hilfe eines stark wirkenden Dephlegmators gab bei 18.5 mm folgende Fraktionen:

1. 61—63 $^\circ$ ,	$n_D^{21}$ 1.4735,	$d^{21}$ 0.844,	38.5 g
2. 63—69 $^\circ$ ,	„ 1.4758,	„ 0.844,	43.5 g
3. 69—71 $^\circ$ ,	„ 1.4810,	„ 0.844,	37.0 g
4. 71—75 $^\circ$ ,	„ 1.4869,	„ 0.837,	34.0 g
5. 75—83 $^\circ$ ,	„ 1.4985,	„ 0.831,	27.0 g
6. 83—85 $^\circ$ ,	„ 1.5270,	„ 0.817,	35.0 g
7. 85—87 $^\circ$ ,	„ 1.5405,	„ 0.812,	25.0 g
8. 87—89 $^\circ$ ,	„ 1.5382,	„ —	5.5 g

Bei der Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf die Fraktionen 6—8 wurde ein charakteristisches Additionsprodukt vom Schmp.  $81-82^\circ$  erhalten, das sich aus Petroläther umkrystallisieren ließ. Das aliphatische Terpen zeigte schwach gelbe Farbe. Die Fraktionen 6—8 machten 26.5 % von dem Gesamtgewicht des  $\alpha$ -Pinens aus.

#### Isomerisation des $\alpha$ -Pinens mit „Suprax“-Glasscherben.

Das Rohr war mit „Suprax“-Glasscherben gefüllt. Die Temperatur bei der Isomerisation betrug  $345-350^\circ$ . Es wurden 60 g Pinen pro Stunde verarbeitet, im ganzen 315 g, die 312 g eines schwach gefärbten Katalysats lieferten. Geruch angenehm,  $n_D^{22} = 1.4950$ ,  $d^{21} = 0.8355$ . Die Destillation bei 15 mm ergab:

1. 57—58 $^\circ$ ,	$n_D^{22}$ 1.4712,	$d^{22}$ 0.8470,	44.5 g
2. 58—60 $^\circ$ ,	„ 1.4735,	„ 0.8462,	40.0 g
3. 60—62 $^\circ$ ,	„ 1.4768,	„ 0.8440,	38.5 g
4. 62—67 $^\circ$ ,	„ 1.4795,	„ 0.8425,	36.5 g
5. 67—68 $^\circ$ ,	„ 1.4842,	„ 0.8390,	33.7 g
6. 68—75 $^\circ$ ,	„ 1.4968,	„ 0.8312,	34.5 g
7. 75—82 $^\circ$ ,	„ 1.5175,	„ 0.8213,	19.5 g
8. 82—83 $^\circ$ ,	„ 1.5375,	„ 0.8116,	35.5 g
9. 83 $^\circ$	„ 1.5420,	„ 0.8115,	22.0 g

Das aliphatische Terpen (Fraktion 7—9) stellt eine farblose, wohlriechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar; ihre Menge betrug 24.6 % des verbrauchten  $\alpha$ -Pinens. Zum selben Ergebnis führte die Verwendung von gewöhnlichem, leicht schmelzendem Glase.

#### Einwirkung hoher Temperaturen auf das aliphatische Terpen.

21 g Terpen ( $n_D^{22} = 1.5320$ ) wurden im Rohr 1 Stde. auf  $250-300^\circ$  und  $1/2$  Stde. auf  $320^\circ$  erwärmt. Der Rohrinhalt (20.5 g) zeigte  $n_D^{22} = 1.5020$  und gab bei der Destillation folgende Fraktionen:

1. 55—65 $^\circ$ (14 mm) . . . . .	$n_D^{22}$ 1.4800	} 7 g
2. 65 $^\circ$ (14 mm) bis 135 $^\circ$ (4 mm) . . . . .	„ —	
3. 135—160 $^\circ$ (4 mm) . . . . .	„ 1.5130	

Aus der 1. und 2. Fraktion ließ sich ein Terpen (5 g) mit folgenden Konstanten abscheiden: Sdp. 57–58.5° (14 mm);  $n_D^{22} = 1.4785$ ,  $d_4^{22} = 0.8422$ ; M.-R. 45.75, ber. für  $C_{10}H_{16}$  45.25. Der Geruch war terpen-artig, erinnerte aber auch etwas an Petroleum. Es gelang nicht, ein krystallinisches Tetra-bromid oder ein Nitrosit zu erhalten. Die 3. Fraktion stellte eine dicke, viscose Flüssigkeit dar. Es ist nicht gelungen, eine bei konstanter Temperatur siedende Fraktion auszuschcheiden.

Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthochinon auf das aliphatische Terpen.

Verwendet wurden 1.9 g Naphthochinon, 2.5 g Terpen und 3 ccm Alkohol. Beim Zugießen des Terpens zum Naphthochinon nahm die Flüssigkeit eine rotorange Färbung an. Nach 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die gelbbraune Flüssigkeit in eine Porzellanschale gegossen; beim Abkühlen krystallisierte sie vollständig. Umlösen aus Petroläther (+ Tierkohle) lieferte farblose, gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 122°, der sich bei nochmaligem Umlösen nicht änderte. Ausbeute 2.2 g.

0.1637 g Sbst.: 0.4886 g  $CO_2$ , 0.1161 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{22}O_2$ . Ber. C 81.63, H 7.48. Gef. C 81.43, H 7.88.

Dehydrierung des Naphthochinon-Additionsproduktes.

7.1 g des Produktes (Schmp. 122°) wurden in 30 ccm siedendem Alkohol gelöst und der etwas erkalteten Lösung 1–2 Tropfen alkohol. Kalilauge zugefügt. Die Lösung nahm eine rötlich-schwarze Färbung an. Beim Durchblasen von Luft schieden sich bald Krystalle aus, und die Lösung war dann nur noch schwach gelb gefärbt. Nach dem Erkalten wurden die leuchtend gelben Krystalle (7 g) abgesogen, mit Alkohol ausgewaschen und aus absol. Alkohol (70 ccm) umgelöst: Gelbe Nadeln, Schmp. 120–120.5°. Ausbeute 6.2 g.

0.1323 g Sbst.: 0.3979 g  $CO_2$ , 0.0814 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.19, H 6.85. Gef. C 82.01, H 6.83.

Oxydation des dehydrierten Produktes mit Salpetersäure.

1.5 g Sbst. (Schmp. 120–120.5°) und 20 ccm Salpetersäure ( $d = 1.1$ ) wurden 5 Stdn. im Rohr auf 200° erwärmt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt eine krystallinische, aus feinen, gelben Härchen bestehende Masse; nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure lag der Schmp. (unt. Schwärzung) bei 331°.

0.1113 g Sbst.: 0.2455 g  $CO_2$ , 0.0335 g  $H_2O$ .

Gef. C 60.16, H 3.34.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das aliphatische Terpen in Eisessig.

29.5 g Terpen ( $n_D^{22} = 1.5325$ ) wurden in 90 ccm Eisessig gelöst und 1.5 g 50-proz. Schwefelsäure, ebenfalls mit Essigsäure verdünnt, hinzugefügt. Dabei trübte sich die Flüssigkeit, die Temperatur stieg von 22° auf 37°, und es schied sich eine klare Schicht aus, die abgehoben, mit Äther verdünnt und mit Wasser, Soda und nochmals mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Essigsäure-Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert; der Äther-Auszug wurde ebenfalls mit Wasser und Soda ausgewaschen und mit der

früher erhaltenen Lösung vereinigt. Von der mit Pottasche getrockneten Flüssigkeit wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert:

1.	68—80° (12.5 mm) .....	5.8 g, $n_D^{20}$ 1.4950
2.	80—142° (3.5 mm) .....	2.0 g, „ 1.5100
3.	142.5—144° (3.5 mm) .....	10.0 g, „ 1.5208
4.	144—228° (3.5 mm) .....	5.0 g, „ 1.5255

Die erste Fraktion ergab nach erneuter Destillation: Sdp. 65.5° (14 mm);  $n_D^{20} = 1.4800$ ,  $d_4^{20} = 0.8363$ ; M.-R. 45.42. Beim Bromieren wurde ein Tetrabromid vom Schmp. 124—125° erhalten, das in der Mischprobe mit Dipenten-tetrabromid den Schmp. nicht änderte. Die 3. Fraktion, über Natrium destilliert, gab eine schwach riechende Flüssigkeit: Sdp. 142—143° (4 mm);  $n_D^{20} = 1.5080$ ,  $d_4^{20} = 0.8654$ ; M.-R. 93.56, ber. für  $C_{20}H_{32}$  92.22, Exaltation 1.34.

0.1224 g Sbst.: 0.3954 g  $CO_2$ , 0.1322 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{32}$ . Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 88.07, H 11.99.

Bei der Bertram-Reaktion wurde bei starker Verdünnung des Gemisches mit Äther sämtliches Terpen unverändert zurückgewonnen (35.5 g Terpen, 200 ccm Äther und 1.5 g 50-proz.  $H_2SO_4$ , gelöst in 30 ccm Eisessig).

Die Kosten dieser Arbeit wurden aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U. S. S. R. unserem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten.

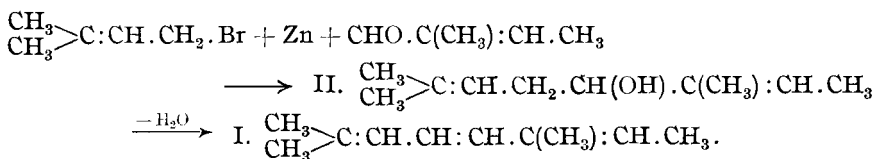
### 111. B. Arbusow: Über die Isomerisation des $\alpha$ -Pinens zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen), II. Mitteil.: Feststellung der Struktur des Terpens.

[Aus d. Laborat. d. Organ. Chemie, Butlerow-Institut, Kasan.]

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> habe ich über die Isomerisation des  $\alpha$ -Pinens berichtet, die zur Gewinnung eines aliphatischen, dem Allo-ocimen nahe-stehenden Terpens führte. Der einfachste Beweis der Identität dieses aliphatischen Terpens mit dem Allo-ocimen wäre die synthetische Gewinnung des Allo-ocimens und der Vergleich der krystallinischen Additionsprodukte beider Verbindungen mit  $\alpha$ -Naphthochinon und Maleinsäure-anhydrid. Ich habe deshalb die folgenden Versuche ausgeführt.

Zur synthetischen Darstellung des Allo-ocimens wählte ich anfangs die Methode von Enklaar<sup>2)</sup> zur Synthese von Trienen. Bei der Einwirkung von Zink und  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-allylbromid auf Tiglin-aldehyd müßte ein sekundärer Alkohol (II) entstehen, der bei seiner Dehydration Allo-ocimen (I) liefern sollte:



<sup>1)</sup> B. Arbusow, Journ. Obstsch. Chim. **3**, 21, 28 [1933]; **B. 67**, 563 [1934].

<sup>2)</sup> Enklaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **36**, 222 [1917].