

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.

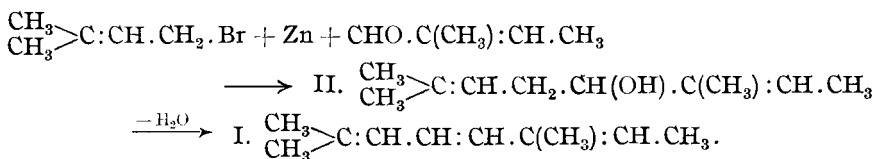
111. B. Arbusow: Über die Isomerisation des α -Pinens zu einem aliphatischen Terpen (Allo-ocimen), II. Mitteil.: Feststellung der Struktur des Terpens.

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

(Eingegangen am 29. Januar 1934.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ habe ich über die Isomerisation des α -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 α -Naphthochinon und Maleinsäure-anhydrid. Ich habe deshalb die folgenden Versuche ausgeführt.

Zur synthetischen Darstellung des Allo-ocimens wählte ich anfangs die Methode von Enklaar²⁾ zur Synthese von Trienen. Bei der Einwirkung von Zink und γ, γ -Dimethyl-allylbromid auf Tiglin-aldehyd müßte ein sekundärer Alkohol (II) entstehen, der bei seiner Dehydration Allo-ocimen (I) liefern sollte:



¹⁾ B. Arbusow, Journ. Obsts. Chim. **3**, 21, 28 [1933]; **B. 67**, 563 [1934].

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

Die Versuche zeigten aber, daß unter vollständiger Verharzung der Produkte kein Carbinol entsteht. Umgekehrt wurde bei Verwendung von Magnesium unter den für die Herstellung der Allyl-Derivate festgelegten Bedingungen³⁾ ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ gewonnen: Nach Wermut riechende, farblose Flüssigkeit; Sdp. $82-83^{\circ}/13$ mm; $d_0^{15} = 0.8775$, $n_D^{15} = 1.4700$; M.-R. 48.96, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $[\alpha]_D^{25} 48.97$. Bei der Dehydratation mit Kaliumbisulfat wurde leicht Wasser abgespalten, und es entstand ein Kohlenwasserstoff vom Sdp. $54-55^{\circ}/17$ mm, $160.5^{\circ}/760$ mm; $d_0^{16} = 0.7929$, $n_D^{15} = 1.4770$; M.-R. 48.46, ber. für $C_{10}H_{16}$ $[\alpha]_D^{25} 46.98$, Exaltation 1.48.

Alles dies zeigt, daß das erhaltene Terpen mit dem Allo-ocimen nichts gemein hat, doch weisen das spez. Gewicht und die Refraktion auf die Zugehörigkeit zur aliphatischen Reihe hin. Die Exaltation der molekularen Refraktion sprach bereits für das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen, die dann auch durch Bildung eines Additionsproduktes mit Maleinsäure-anhydrid (Schmp. $70-71^{\circ}$) und der zugehörigen Säure (Schmp. $169-170^{\circ}$) sicher nachgewiesen wurde. Die geringe Menge des Kohlenwasserstoffes verhinderte leider eine weitere Untersuchung.

Während diese Arbeit ausgeführt wurde, erschien eine Mitteilung von F. G. Fischer und K. Löwenberg⁴⁾, in der eine Synthese des Allo-ocimens beschrieben wurde, bei welcher das 2-Methyl-heptadien-(2.4)-on-(6) als Ausgangsprodukt diente. Außer dem Siedepunkt geben F. G. Fischer und Löwenberg allerdings keine anderen Konstanten an und weisen nur darauf hin, daß die Eigenschaften des erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit denen des Allo-ocimens von Enklaar übereinstimmen. Ich habe die Versuche von F. G. Fischer und Löwenberg wiederholt und erhielt dabei ein Allo-ocimen (3.5 g), welches in allen seinen Eigenschaften mit dem aus natürlichem Ocimen hergestellten und auch mit dem aliphatischen Terpen aus α -Pinen identisch war (vergl. Tabelle):

Allo-ocimen	aus Ocimen	synthetisch	aus α -Pinen
Siedepunkt	$81^{\circ}/12$ mm*), etwa $192^{\circ}/760$ mm*)	$79-80^{\circ}/12$ mm**), $193^{\circ}/739$ mm**)	$81^{\circ}/12$ mm***), $193.5-194.5^{\circ}/$ 760 mm***)
Brechungsindex	$n_D^{21} = 1.5447^*)$	$n_D^{15} = 1.5430^{***})$	$n_D^{15} = 1.5448^{***})$
Spezif. Gewicht	$d_0^{15} = 0.8133^*)$	$d_0^{15} = 0.8220^{***})$	$d_0^{15} = 0.8162^{***})$
Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid	—	Schmp. $81-82^{\circ}***)$	$81-82^{\circ}***)$
Additionsprodukt mit α -Naphthochinon ...	—	Schmp. $122^{\circ}***)$	$122^{\circ}***)$
Dehydrogenisations- produkt	—	Schmp. 120° bis $120.5^{\circ}***)$	$120-120.5^{\circ}***)$

*) Enklaar.

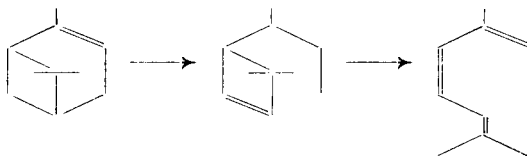
**) Fischer u. Löwenberg.

***) B. Arbusow.

Die Isomerisation des α -Pinens ist mithin die beste Methode zur Gewinnung größerer Mengen Allo-ocimen. Im Verlauf der Isomerisation ist

³⁾ Houben, B. **36**, 2898 [1903]; F. Jaworsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 782.
⁴⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, B. **66**, 669 [1933].

zwar noch vieles unklar, doch scheint folgendes Schema das annehmbarste zu sein, bei welchem das instabile Zwischenprodukt mit dem Cyclobuten-Ring unter Öffnung des viergliedrigen Ringes in Allo-ocimen übergehen müßte:



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Magnesium auf γ, γ -Dimethyl-allylbromid und Tiglinaldehyd.

Das γ, γ -Dimethyl-allylbromid wurde aus Isopren nach Claisen⁵⁾ dargestellt; Sdp. $59-60^\circ/60$ mm, $n_D^{15} = 1.4930$. Der Tiglinaldehyd wurde nach Grignard und Abelmann⁶⁾ gewonnen. Ein Gemisch von Aldehyd (22 g) und Bromid (44 g), verdünnt mit trockenem Äther, wurde im Laufe von $3\frac{1}{2}$ Stdn. zu 6.5 g Magnesium, das durch Erhitzen in Joddämpfen aktiviert war, zugetropft. Die Reaktion begann schon bei $15-20^\circ$. Sobald die gesamte Flüssigkeit zugegeben war, wurde noch $\frac{1}{2}$ Sde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann das Produkt durch angesäuertes Eiswasser zersetzt und darauf wie gewöhnlich verarbeitet. Die Destillation im Vakuum ergab zwei Fraktionen: $40-46^\circ/20-25$ mm und $83-95^\circ/18$ mm. Die zweite Fraktion lieferte beim Umdestillieren 16 g eines Produktes mit folgenden Konstanten: Sdp. $82-83^\circ/13$ mm; $n_D^{15} = 1.4700$, $d_4^{15} = 0.8775$; M.-R. 48.96, ber. für $C_{10}H_{18}O$ $\overline{2}$ 48.97. Der Alkohol stellt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit Wermut-Geruch dar, die beim Verreiben auf der Handfläche einen Menthol-Geruch hinterläßt.

0.1199 g Sbst.: 0.3427 g CO_2 , 0.1313 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.83, H 11.77. Gef. C 77.95, H 12.14.

Bei der Einwirkung von 40 g Zink auf 67.3 g γ, γ -Dimethyl-allylbromid und 38.9 g Tiglinaldehyd in trockenem Äther trat völlige Verharzung ein.

Die Dehydration des Carbinols (10 g) mit Kaliumbisulfat (12 g) wurde im CO_2 -Strom im Vakuum bei 120 mm durchgeführt. Gegen das Ende der Reaktion wurde die Temperatur auf 180° gesteigert und der Druck auf 70 mm herabgesetzt. Das mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknete Destillat (6.5 g) zeigte $n_D^{15} = 1.4770$. Nach dem Umdestillieren über Natrium wurden folgende Fraktionen erhalten: 1) $54-55^\circ/17$ mm... 2.5 g, 2) 55° bis $58^\circ/17$ mm... 2.5 g, 3) $58-85^\circ/17$ mm... 1.0 g. Die Fraktionen 1 und 2 stellten farblose Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch dar. Fraktion 1: Sdp. $160.5^\circ/760$ mm (nach Siwolobow); $d_4^{16} = 0.7929$, $n_D^{15} = 1.4770$; M.-R. 48.46, ber. für $C_{10}H_{16}$ $\overline{3}$ 46.98, Exaltation 1.48.

0.1640 g Sbst.: 0.5284 g CO_2 , 0.1744 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 87.87, H 11.82.

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid (0.8 g) auf das erhaltene Terpen (1.1 g): Beim Erwärmen des Gemisches beginnt bei 110° eine

⁵⁾ L. Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 76 [1922].

⁶⁾ Grignard u. Abelmann, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 642.

energische Reaktion, und die Temperatur steigt auf 176° . Nach dem Abkühlen schieden sich auf Zusatz einer geringen Menge Petroläther einige Krystalle ab. Am nächsten Tage war die ganze Menge zu Krystallen erstarrt, die denen des Diphenyls glichen. Schmp. nach dem Umlösen aus Petroläther $69-71^{\circ}$, nach nochmaligem Umkrystallisieren $70-71^{\circ}$. Ausbeute 1.1 g.

0.1128 g Sbst.: 0.2980 g CO_2 , 0.0771 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 71.80, H 7.69. Gef. C 72.05, H 7.60.

Darstellung der Säure aus dem Additionsprodukt: 0.35 g Anhydrid $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ wurden unter mäßigem Erwärmen mit konz. Kalilauge behandelt und die Säure mittels H_2SO_4 abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetonitril: Prachtvoll ausgebildete Krystalle (dreikantige Prismen mit abgestumpften Winkeln); Schmp. $169-170^{\circ}$.

0.1138 g Sbst.: 0.2769 g CO_2 , 0.0842 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 66.66, H 7.94. Gef. C 66.32, H 8.26.

Gewinnung des Allo-ocimens nach F. G. Fischer und Löwenberg.

2-Methyl-buten-(2)-al-(4)⁷⁾ wurde mit Aceton nach Kuhn und Hoffer⁸⁾ kondensiert und das Produkt nach den Angaben von Fischer und Löwenberg⁹⁾ auf Allo-ocimen verarbeitet. Aus 18 g 2.3.7-Trimethyloktadien-(4.6)-ol-(3)-säure-(1)-äthylester vom Sdp. $106-115^{\circ}/0.9$ mm (die Hauptmasse siedete bei $113-115^{\circ}$) und $n_D^{13} = 1.4955$ wurden nach der Verseifung, Decarboxylierung und Destillation über Natrium erhalten: 1) Sdp. $75.5-76^{\circ}/10$ mm ... 0.5 g, 2) Sdp. $76^{\circ}/10$ mm ... 3.0 g. Fischer und Löwenberg geben für das von ihnen synthetisch erhaltene Allo-ocimen keine Konstanten außer dem Sdp. $79-80^{\circ}/12$ mm, $193^{\circ}/735$ mm (nach Siwolobow) und deuten nur an, daß das synthetisch dargestellte Allo-ocimen dem von Enklaar gewonnenen in seinen Eigenschaften gleich ist. Für das Allo-ocimen ist jedoch der Brechungsindex besonders charakteristisch: Das von mir nach Fischer und Löwenberg bereitete Allo-ocimen hatte $n_D^{15} = 1.5430$, $d_4^{15} = 0.8220$ und war in allen seinen Eigenschaften mit dem aliphatischen Terpen aus α -Pinen identisch.

Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid (0.8 g) auf synthet. Allo-ocimen (1.1 g): Als das Gemisch in einem Probiergläschen bis zum Schmelzen des Anhydrids erwärmt wurde, setzte eine stürmische Reaktion ein. Nach dem Abkühlen und Zusetzen von Petroläther erstarrte die ganze Masse. Die Krystalle wurden nochmals aus Petroläther umgelöst und hatten dann den Schmp. $81-82^{\circ}$. Die Mischprobe mit dem Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an das aliphatische Terpen aus α -Pinen hatte den gleichen Schmp.

Einwirkung von α -Naphthochinon (0.89 g) auf Allo-ocimen (1.2 g): Das mit 2 ccm Alkohol verdünnte und auf dem Wasserbade erwärmte Gemisch gab ein Additionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 122° schmolz. Die Mischprobe mit dem entsprechenden

⁷⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. **494**, 213.

⁸⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. **65**, 657 [1932].

⁹⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, B. **66**, 673 [1933].

Produkt aus dem aliphatischen Terpen zeigte den gleichen Schmp. Beim Dehydrieren in Gegenwart von Ätzkali wurde ein Stoff vom Schmp. 120° (auch in der Mischprobe) erhalten.

Auch die Kosten dieser Arbeit sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der U. S. S. R. unserem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

112. Felix Ehrlich und Renate Guttman:
Zur Kenntnis der *d*-Galakturonsäure, II. Mitteil.: Ihre Umlagerung in 5-Keto-*l*-galaktonsäure.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landw. Technologie d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Februar 1934.)

Bei der Behandlung von wäßrigen Lösungen der *d*-Galakturonsäure oder ihrer Salze mit überschüssigem Bleiessig in der Wärme bildet sich infolge einer eigentümlichen chemischen Umwandlung sehr schnell ein unlösliches, stark ziegelrotes bis blutrotes, basisches Bleisalz¹⁾, das sich auch schon bei längerem Stehen der betreffenden Lösungen in der Kälte ausscheidet. Da die Glykuronsäure unter gleichen Bedingungen ein lehm-braunes Bleisalz liefert, und da auch die neuerdings in Algen aufgefundene Mannuronsäure²⁾ ein andersfarbiges Bleisalz gibt, so handelt es sich hier offenbar um eine typische Reaktion der Galakturonsäure, die für den qualitativen Nachweis des Pektins und seines Hauptbestandteils in den Pflanzen sehr geeignet ist, und die sich auch zur Erkennung der freien Galakturonsäure neben ihren Komplexverbindungen bei der Einwirkung von Pektin-Fermenten wie der Pektolase³⁾ bereits vielfach bewährt hat.

Die aus dem roten Bleisalz freigemachte Säure, die bis jetzt nur in Sirup-Form erhalten wurde und deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, ist ungefähr so stark wie die Galakturonsäure, besitzt aber nicht mehr die Eigenschaften einer Kohlehydratsäure, da sie mit α -Naphthol und mit Orcin keine typischen Farbreaktionen gibt und mit heißer Salzsäure daraus nur Kohlendioxyd und kein Furfurol abzuspalten ist. Sie reduziert aber Fehlingsche Lösung und auch Kupferacetat-Lösung bereits in der Kälte und zeigt eine starke rotviolette Naphthoresorcin-Reaktion, so daß der Schluß berechtigt erscheint, daß es sich hier um eine weitergehende Um-

¹⁾ F. Ehrlich, B. **65**, 352 [1932].

²⁾ Nach privater Mitteilung von T. Miwa (vergl. auch Science Reports Tokyo Bunrika Daigaku, Section B, I, 23 [1932]) gibt die Mannuronsäure mit Bleiessig in der Hitze nur eine schmutzig gelbbraune Fällung, die dunkler ist als diejenige der Glykuronsäure und die sich sehr leicht von dem ziegelroten Niederschlag der Galakturonsäure unterscheiden läßt. — E. Schoeffel u. K. P. Link, Journ. biol. Chem. **100**, 402 [1933], erhielten mit Mannuronsäure und ihrem Lacton ein rötlichgelbes resp. lederfarbenes Blei-Salz („buff color“).

³⁾ F. Ehrlich, Biochem. Ztschr. **250**, 525, **251**, 204 [1932].