

STUDIEN IN DER CARANREIHE—IV¹

ÜBER DIE UMLAGERUNG VON (—) (1R:4S:6S)-Δ²-CAREN-*trans*-4-OL IN (—) (5S)-1-METHYL-5-(α-HYDROXYISOPROPYL)- CYCLOHEXA-1,3-DIEN

K. GOLLNICK, G. SCHADE und S. SCHROETER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 19 July 1965)

Zusammenfassung—(—) (1R:4S:6S)-Δ²-Caren-*trans*-4-ol (I) wird protonenkatalysiert in (—) (5S)-1-Methyl-5-(α-hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-dien (II) umgelagert. Die absolute Konfiguration von II folgt aus seinem Abbau zur (+) (R)-Terebinsäure (XI).

Abstract—Acid-catalysed rearrangement of (—) (1R:4S:6S)-*trans*-Δ²-carene-4-ol (I) leads to the formation of (—) (5S)-1-methyl-5-(α-hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-diene (II) the absolute configuration of which was determined by its degradation to (+) (R)-terebic acid (XI).

BEHANDELT man das durch photosensibilisierte Sauerstoffübertragung auf (+) (1R:6S)-Δ³-Caren² leicht zugängliche (—) (1R:4S:6S)-Δ²-Caren-*trans*-4-ol (I) mit siedendem Wasser bzw. mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure bei Zimmer-temperatur, so erhält man in quantitativer Ausbeute (—) (5S)-1-Methyl-5-(α-hydroxy-isopropyl)-cyclohexa-1,3-dien (II).

Die Strukturaufklärung und die Bestimmung der absoluten Konfiguration dieses neuen Alkohols gestaltete sich folgendermassen:

Verbindung II besitzt ein UV-Absorptionsmaximum (in MeOH) bei $\lambda_{\max} = 264 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.74$) und erweist sich damit als ein konjugiertes Dienol vom Typ des α-Phellandrens ($\lambda_{\max} = 263 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.52$) bzw. des α-Pyronens ($\lambda_{\max} = 263 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.72$)³. In seinem IR-Spektrum besitzt es die für eine *cis*-Doppelbindung charakteristischen C—H-o.o.p-Deformationsschwingungsbanden bei 733 und 690 cm^{-1} , sowie eine für eine trisubstituierte Doppelbindung charakteristische C—H-o.o.p-Deformationsschwingungsbande bei 790 cm^{-1} . Die Konjugation der Doppelbindungen wird durch die Banden bei 1600 und 1660 cm^{-1} angezeigt. Ferner enthält sein IR-Spektrum neben der OH-Schwingungsbande bei 3390 cm^{-1} eine für einen tertiären Alkohol typische Bande bei 1157 cm^{-1} . Das in CCl_4 aufgenommene NMR-Spektrum liefert ein Protonenverhältnis von Vinylprotonen (zentriert um $\tau = 4.4$): restliche Protonen = 3:13. Das Signal bei $\tau = 8.87$ entspricht zwei geminalen CH_3 -Gruppen, dasjenige bei $\tau = 8.23$ entspricht einer CH_3 -Gruppe an einer C=C-Doppelbindung.

Die Konjugation der beiden Doppelbindungen in II ergab sich auf chemischem Wege durch die Darstellung der Maleinsäureanhydrid- und *p*-Benzochinonaddukte.

¹ Studien in der Caranreihe—III: K. Gollnick und G. Schade, *Tetrahedron* 22, 133 (1966).

² K. Gollnick, S. Schroeter, G. Ohloff, G. Schade und G. O. Schenck, *Liebigs Ann.* 687, 14 (1965).

³ R. T. O'Connor und L. A. Goldblatt, *Analyt. Chem.* 26, 1726 (1954).

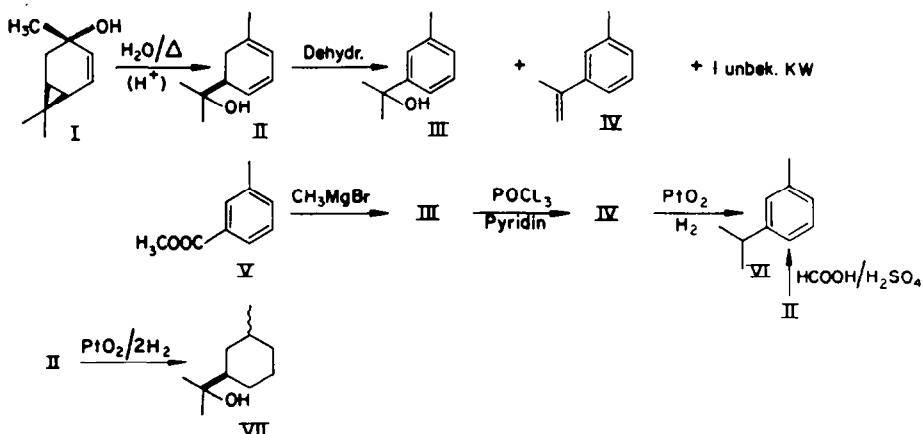
Damit in Übereinstimmung nahm II bei der photosensibilisierten O_2 -Übertragung 1 Mol O_2 /Mol II auf.

Zur Ermittlung des Grundskeletts dehydrierten wir II mit Chloranil in siedendem Äthanol. Hierbei erhielten wir (neben einem in geringer Menge vorliegenden, bisher nicht zugeordneten Kohlenwasserstoff) das 1-Methyl-3-(α -hydroxyisopropyl)-benzol (III) und sein Dehydrationsprodukt, das 1-Methyl-3-isopropenyl-benzol (IV). Zum Vergleich synthetisierten wir III aus *m*-Tolylsäuremethylester (V) durch Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumbromid, IV durch Wasserabspaltung aus III mittels Phosphoroxychlorid. Die Reaktion von II mit aktivem Braunstein führte unter Dehydrierung ausschließlich zu III. Eine Carbonylverbindung wurde, wie zu erwarten, dabei nicht gebildet. Durch Ameisensäure-Schwefelsäure wurde II in das *m*-Cymol (VI) überführt, das wir zum Vergleich durch katalytische Hydrierung von IV darstellten.

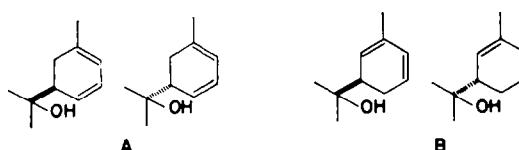
Damit ist gezeigt worden, dass II die Struktur eines *m*-Menthadienols besitzt.

Damit in Übereinstimmung befindet sich auch die katalytische Hydrierung von II mit PtO_2 als Katalysator, bei der zwei Mol H_2 aufgenommen wurden. Wie das Gaschromatogramm zeigte, bestand das Hydrierungsprodukt aus zwei Alkoholen im Verhältnis von etwa 4:1, das wir als das *cis-trans*-Gemisch von VII ansprechen müssen.

Anders dagegen verlief die katalytische Hydrierung von II in Gegenwart von Raney-Nickel. Hierbei wurden stets weniger als zwei Mol H_2 aufgenommen. Da die Hydriergeschwindigkeit bereits nach Aufnahme von 1 Mol H_2 sehr klein geworden war, beendeten wir die Hydrierung an dieser Stelle. Durch gaschromatographische Analyse stellten wir fest, daß sich neben unverändertem II und den erwarteten Alkoholen VII auch das Dehydrierungsprodukt III gebildet hatte. Das legt die Vermutung nahe, daß sich II am Raney-Nickel-Kontakt disproportionieren kann. Tatsächlich konnten wir eine solche Disproportionierung nachweisen. Wurde II mit Raney-Nickel unter Stickstoff mehrere Stunden geschüttelt, so war nach dieser Zeit ein Teil von II in III und VII übergegangen.

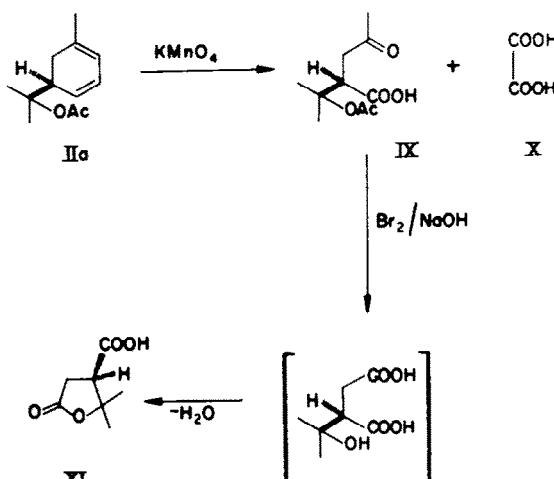


Mit den bisher ermittelten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dienols sind nur die beiden Strukturen A und B vereinbar.

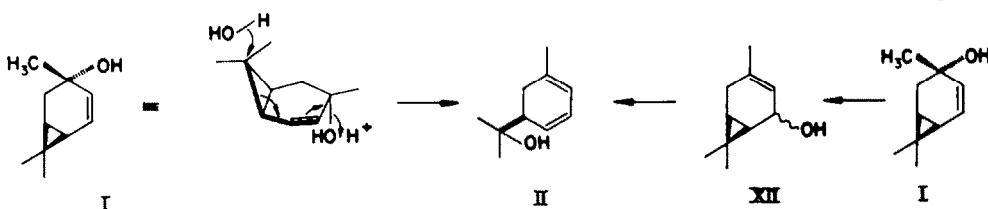


Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindungen und zur Ermittlung der absoluten Konfiguration oxydierten wir nun das Acetat unseres Dienols (IIa) mit Kaliumpermanganat. Dabei isolierten wir ausser Oxalsäure (X) ein noch nicht näher untersuchtes Valeriansäure-derivat (IX), das sich durch Hypobromitabbau in (+)-Terebinsäure (XI) überführen liess, deren absolute Konfiguration bekannt ist.⁴

Damit ist die absolute Konfiguration des Dienols II als (–) (5S)-1-Methyl-5-(α -hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-dien festgelegt.



Die protonenkatalysierte Umlagerung von I zum Dienol II verläuft also entweder im Sinne einer synchronen Elektronenverschiebung oder über das bisher nicht isolierte Δ^3 -Caren-2-ol (XII) unter anschließender Aufspaltung des Cyclopropanringes.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. UV-Spektren und NIR-Spektren (in CCl_4) wurden mit dem Gerät Beckman DK-2, IR-Spektren von Filmen zwischen KBr-Platten bzw. von KBr-Presslingen mit einem von G.O. Schenck und G. Pfundt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, gemeinsam mit der Firma Ing. S. Brückl, München, entwickelten, Wellenzahl-linear registrierenden Gitterspektralphotometer gemessen. Zur gaschromatographischen Analyse (GC) diente das Perkin-Elmer-Fraktometer F6-4HF (100 m Golay-Säule, 4G3). Die Elementaranalysen wurden von Herrn M. Beller, Göttingen, durchgeführt.

(–) (5S)-1-Methyl-5-(α -hydroxyisopropyl)-cyclohexa-1,3-dien (II)

(a) Die siedende Mischung von 50 g (–) (1R:4S:6S)- Δ^3 -Caren-trans-4-ol (I)⁵ in 330 ml Wasser wurde 1 Std. gerührt. Nach Extraktion mit Äther isolierten wir 50 g eines einheitlichen Produkts

⁴ A. Fredga, *Svensk Papperstidn.* **50**, No. 11, B, 91 (1947); *Chem. Abstr.* **42**, 123 (1948); M. Matsui T. Ohno, S. Kitamura und M. Toyao, *Bull. Chem. Soc., Japan* **25**, 210 (1952); *Chem. Abstr.* **47**, 12269 (1953).

(GC), das nach Destillation folgende Konstanten besass: $\text{Sdp}_{0-5} = 68-70^\circ$, $n_D^{20} = 1.5010$, $d_4^{20} = 0.9524$, $[\alpha]_D^{20} = -165.4^\circ$ (Benzol, $c = 3.6$).

UV-Spektrum. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} 264 \text{ m}\mu (\log \epsilon 3.74)$.

IR-Spektrum. $\nu_{0=0} = 3040, 1660$ und 1600 ($\text{C}=\text{C}$, konj.), $\nu_{\text{OR}_2-\text{OH}} = 790$, $\nu_{0=0, \text{vibr.}} = 733$ und 690 cm^{-1} , $\nu_{\text{OR}_2\text{OH}} = 3390$ und 1157 cm^{-1} .

NMR-Spektrum (in CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard): Anzahl der Vinylprotonen: Anzahl der restlichen Protonen = 3:13; speziell: Signal bei $\tau = 8.87$ (entspr. 6 Protonen = 2 CH_2 -Gruppen); Signal bei $\tau = 8.23$ (entspr. 3 Protonen = 1 CH_2 -Gruppe; an einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung); Signal zentriert um $\tau = 4.4$ (entspr. 3 Vinylprotonen). ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber: C, 78.89%; H, 10.59%; Gef: C, 78.73; H, 10.39%).

p-Nitrobenzoat. Schmp. 79° (Petroläther), $[\alpha]_D^{20} = -70.0^\circ$ (CHCl_3 , $c = 2.0$). ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_4$ (301.3) Ber: C, 67.76; H, 6.36; N, 4.65; Gef: C, 67.48; H, 6.46; N, 4.90%).

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 108° . (CHCl_3 -Petroläther), $[\alpha]_D^{20} = -82.0^\circ$ (CHCl_3 , $c = 2.0$). ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (346.3) Ber: C, 58.95; H, 5.24; N, 8.09; Gef: C, 58.98; H, 5.37; N, 8.26%).

Acetat (IIa). $n_D^{20} = 1.4832$, $d_4^{20} = 0.9837$, $[\alpha]_D^{20} = -115.40^\circ$ (Benzol, $c = 1.9$), $\alpha_D^{20} = -157.38^\circ$ *UV-Spektrum.* $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} 264 \text{ m}\mu (\log \epsilon 3.75)$.

IR-Spektrum. $\nu_{0=0} = 3040, 1655$ und 1600 ($\text{C}=\text{C}$, konj.), $\nu_{\text{OR}_2-\text{OH}} = 790$, $\nu_{0=0, \text{vibr.}} = 730$ und 690 , $\nu_{\text{Acetat}} = 1733$ und 1250 cm^{-1} ; ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (194.3) Ber: C, 74.19; H, 9.34; Gef: C, 73.98; H, 9.18%).

Maleinsäureanhydrid-Addukt

Verbindung II (5.0 g) reagierte mit Maleinsäureanhydrid (3.32 g) in siedendem Benzol (50 ml) zum Addukt (7.9 g). Schmp. 118° (Aceton-Benzin), $[\alpha]_D^{20} = -50.0^\circ$ (MeOH, $c = 2.0$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{OR}_2\text{OH}} = 3390$ und 1150 cm^{-1} , $\nu_{0=0, \text{vibr.}} = 735 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{0=0}$ (Anhydrid-Ring, konj.) = 1845 und 1775 cm^{-1} . ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.3) Ber: C, 67.18; H, 7.25; Gef: C, 67.26; H, 7.14%). Mol-Gew. 256 (kryoskop. in Benzol).

p-Benzochinon-Addukt

Verbindung II (5.0 g) setzte sich mit p-Benzochinon (3.5 g) in siedendem MeOH (50 ml) zum Addukt (8.1 g) um. Schmp. $151-151.5^\circ$ (Benzin), $[\alpha]_D^{20} = +49.7^\circ$ (MeOH, $c = 2.2$).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{OR}_2\text{OH}} = 3390$ und 1150 cm^{-1} ; $\nu_{0=0, \text{vibr.}} = 724 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{0=0}$ (α, β -unges. Sechsring-Keton) = 1660 cm^{-1} . ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (260.3) Ber: C, 73.82; H, 7.74; Gef: C, 73.70; H, 7.84%). Mol-Gew. 260 (kryoskop. in Benzol).

Photosensibilisierte O_2 -Aufnahme

Verbindung II (3.04 g) in MeOH (150 ml) nahm unter O_2 bei Belichtung (Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W) in Gegenwart von 200 mg Rose Bengal innerhalb von 22 Min. 1 Mol O_2 /Mol II auf. Das Reaktionsprodukt (noch nicht näher untersucht) reagiert mit KJ in Eisessig stark peroxydisch (Jod-Ausscheidung).

(b) Je 5 g I wurden bei Zimmertemperatur eine Stunde mit 33 ml 10-proz. Schwefelsäure bzw. 20 ml Eisessig behandelt. In dieser Zeit hatte sich I jeweils quantitativ in II umgewandelt (GC).

1-Methyl-3-(α -hydroxyisopropyl)-benzol (III)

(a) Zu einer Aufschämmung von 17 g Chloranil in 100 ml Äthanol wurden 10 g II gegeben. Nach 12 stdg. Sieden am Rückfluss wurde die flüssige Phase abgetrennt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Wasserdampfdestillation des vom Äther befreiten Reaktionsguts lieferte 4.8 g eines gelben Öls, das aus zwei Kohlenwasserstoffen (60%) und 40% III bestand (GC). Einer der Kohlenwasserstoffe (40%) konnte gaschromatographisch als IV identifiziert werden. Das Rohprodukt wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin verestert und lieferte nach der Aufarbeitung III-3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. $92-94^\circ$ (Benzin). Nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit authentischem Material (s.u.) identisch.

(b) Verbindung II (30.0 g) wurde in Petroläther (1.5 l.) mit aktivem MnO_2 (300 g) 48 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung enthielt das Reaktionsgemisch 55% Ausgangsmaterial (II) und 45% III. Durch fraktionierte Destillation erhielten wir einheitliches III (GC): $n_D^{20} = 1.5191$, $d_4^{20} = 0.9788$, $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ$ (Benzol, $c = 2.2$). ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber: C, 79.95, H, 9.39; Gef: C, 79.84; H, 9.44%).

p-Nitrobenzoat. Schmp. 93° (CHCl₃) (C₇H₇NO₄ (299·3) Ber: C, 68·21; H, 5·73; N, 4·68; Gef: C, 68·46; H, 5·84; N, 4·80%).

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 93–94° (Benzin). (C₇H₆N₂O₆ (344·3) Ber: C, 59·30; H, 4·68; N, 8·14; Gef: C, 59·50; H, 4·67; N, 8·38%).

Verbindung III sowie ihre Derivate erwiesen sich als nach ihren UV- und IR-Spektren identisch mit authentischem Material (s.u.).

(c) Verbindung V (200 g); Sdp.₁₄ = 108°, n_D^{20} = 1·5161, d_4^{20} = 1·0625 wurde mit CH₃MgBr (aus 80 g Mg in 800 ml absol. Äther und MeBr) in absol. Äther umgesetzt. Nach Zerlegung mit verd. H₂SO₄ und anschliessender Destillation wurden 185 g einheitliches III (GC) erhalten: Sdp.₁₀ = 100°, n_D^{20} = 1·5188, d_4^{20} = 0·9744.

UV-Spektrum. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 270, 263·5 mμ (log ε 2·40, 2·39).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_3\text{OH}}$ = 3380 und 1176 cm⁻¹, ν_{Phenyl} = 1610, 1590 und 1463 cm⁻¹, $\nu_{1,3\text{-disubst.Benzol}}$ = 1086, 1042, 1002, 824, 787 und 708 cm⁻¹.

3,5-Dinitrobenzoat. Schmp. 92–94° (Benzin); Misch-Schmp. mit den unter (a) bzw. (b) hergestellten 3,5-Dinitrobenzoaten: 92–93°.

1-Methyl-3-isopropenyl-benzol (IV)

Verbindung III (165 g) in Pyridin (1·5 l) wurde bei 10° anteilweise unter Röhren mit POCl₃ (300 g) versetzt. Nach 16 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur wurde Eiswasser zugefügt und anschliessend mit Äther extrahiert. Nach Absieden des Äthers erhielten wir 57 g Rohprodukt, das bei der Destillation reines IV lieferte (GC): Sdp.₁₁ = 78–79°, n_D^{20} = 1·5332, d_4^{20} = 0·9054 (Lit.⁵: Sdp.₇₆₀ = 184°, n_D^{20} = 1·5321).

IR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_3\text{—CH}_3}$ = 3090, 1632 (Phenyl-konj.) und 891 cm⁻¹, ν_{Phenyl} = 1604, 1584 und 1465 cm⁻¹, $\nu_{1,3\text{-disubst.Benzol}}$ = 1096, 1040, 1000, 795 und 725 cm⁻¹.

NIR-Spektrum. $\nu_{\text{CR}_3\text{—CH}_3}$ = 6150 cm⁻¹ (ε = 0·21, entspr. einer CR₃=CH₃-Gruppe).⁶

m-Cymol (VI)

(a) Verbindung IV nahm in Essigsäure bei Gegenwart von PtO₂ 1 Mol H₂/Mol IV auf. Nach der Destillation erhielten wir reines VI (GC): Sdp.₁₀ = 68°, n_D^{20} = 1·4927, d_4^{20} = 0·8598 (Lit.⁶: n_D^{20} = 1·4930, d_4^{20} = 0·8610).

IR-Spektrum. ν_{Phenyl} = 1606, 1590 und 1463 cm⁻¹, $\nu_{1,3\text{-disubst.Benzol}}$ = 1110, 1057, 1021, 815, 785, 724 und 705 cm⁻¹.

(b) 15 g II wurden bei –10° unter Röhren zu einer Mischung von 80 ml wasserfreier Ameisensäure und 20 ml konz. Schwefelsäure getropft. Anschliessend wurde 10 Min. bei Zimmertemperatur gerührt, darauf mit Eiswasser verdünnt und ausgeäthert. Durch Destillation erhielten wir 5·9 g VI, n_D^{20} = 1·4930, d_4^{20} = 0·8617, $[\alpha]_D^{21} = \pm 0^\circ$ (Benzol, c = 5·0), neben 5·6 g polymerem Rückstand.

(3R)-m-Menthan-8-ol (Gemisch) (VII)

(a) Verbindung II wurde in Essigester in Gegenwart von PtO₂ bis zur Aufnahme von 2 Mol H₂/Mol II hydriert. Das Hydrierungsprodukt bestand aus 2 Alkoholen im Verhältnis von etwa 4:1 (GC), die aufgrund ihrer Retentionszeiten als tertiäre Alkohole anzusprechen sind: n_D^{20} = 1·4700, d_4^{20} = 0·9177, $[\alpha]_D^{25} = +4\cdot00^\circ$ (Lit.⁶ für m-Menthan-8-ol: n_D^{20} = 1·4663, d_4^{20} = 0·9100, $[\alpha]_D = +1\cdot96^\circ$ (MeOH)).

(b) Verbindung II wurde in MeOH in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Dabei wurden stets weniger als 2 Mol H₂/Mol II aufgenommen. Bereits nach Aufnahme von 1 Mol H₂/Mol II wurde die Wasserstoffaufnahme so langsam, dass wir die Hydrierung beendeten. Die gaschromatographische Analyse des Produkts zeigte das Vorliegen von mindestens vier Substanzen: 54% VII, 5% III und 41% II; die hohe positive Drehung des Gemisches lässt vermuten, dass es auch 1-Methyl-5-(α-hydroxyisopropyl)-cyclohex-2-en (VIII) enthielt. n_D^{20} = 1·4832, d_4^{20} = 0·9470, $[\alpha]_D^{20} = +41\cdot4^\circ$ (Benzol, c = 2·1).

(c) Verbindung II wurde in MeOH in Gegenwart von Raney-Nickel 22 Stdn. unter N₂ geschüttelt. Das Reaktionsgemisch bestand auch in diesem Fall aus mindestens vier Substanzen: 36%

⁵ S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler und R. A. Lowry, *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1362 (1949).

⁶ W. N. Haworth, W. H. Perkin, jun., und O. Wallach, *Trans. Chem. Soc.* 103, 1228 (1913).

VII + VIII (?), 47% III und 17% II (GC). $n_{\text{D}}^{20} = 1.4970$, $d_4^{20} = 0.9549$, $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +9.6^\circ$ (Benzol, $c = 2.3$).

Oxalsäure (X) und (+) (R)-Terebinsäure (XI)

Verbindung IIa (10 g) wurde in 1-proz. wässriger NaOH (200 ml) suspendiert und bei 10° unter Rühren mit KMnO_4 (8 g) in Wasser (800 ml) versetzt. Danach wurde festes KMnO_4 anteilweise solange zugegeben, bis die Violettfärbung bestehen blieb. Gesamtverbrauch: 41.5 g KMnO_4 .

Nach 20-stdg. Rühren wurde MeOH bis zur Entfärbung der Lösung hinzugefügt, darauf vom Braунstein abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 wurde das Filtrat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verblieben 8 g Rohprodukt, aus dem die Oxalsäure (X) (Schmp. 178–180°, identifiziert durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. mit authentischem Material) bereits auskristallisierte. Das Filtrat wurde in Wasser aufgenommen und über Aktivkohle filtriert.

Einengen dieser Lösung i. Vak. ergab eine Substanz (IX, noch nicht näher charakterisiert), von der 6 g in 20 ml Dioxan zu einer auf 0° gehaltenen Lösung von 26 g NaOH und 8.1 ml Brom in 115 ml Wasser getropft wurden. Darauf wurde 5 Stdn. bei Zimmertemperatur nachgerührt und anschliessend das überschüssige Brom durch Zugabe von 10 g NaHSO_3 zerstört. Nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 und erschöpfender Extraktion mit Äther erhielten wir 5.1 g XI, das in farblosen Plättchen kristallisierte. Schmp. 203°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.0^\circ$ (Aceton, $c = 1.5$) (Lit.⁴: Schmp. 201–204°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +13.2^\circ$). Authentische (\pm)-Terebinsäure: Schmp. 174–175° (Lit.⁴: Schmp. 174–175°). Die IR-Spektren von XI und (\pm)-Terebinsäure sind identisch.