

auf dem Gebiet der Hochmolekularen geführt haben. Darüber herrschen auch in der neuesten Literatur¹⁶⁰⁾ vielfach noch irriige Auffassungen, obwohl schon seit Jahren genügend gesicherte Kenntnisse über dieses wissenschaftlich wie technisch gleich wichtige Gebiet vorhanden sind. Wenn die vorstehenden Ausführungen zur Folge haben, daß die unrichtigen Angaben K. H. Meyers nachgeprüft und gestrichen werden, und sie zur Klarheit über den auf diesem Gebiet erreichten Fortschritt führen, so hat diese Diskussion ihren Zweck erfüllt.

Anmerk. d. Red.: Die Redaktion betrachtet damit die Auseinandersetzung zwischen Hrn. H. Staudinger und Hrn. K. H. Meyer als beendet.

219. P. C. Guha und K. Ganapathi: Synthetische Versuche in der Pinan-Gruppe, I. Mitteil.: Synthese von Pinononsäure und „Keto-nopinon“ (4.6-Diketo-nopinan).

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]
(Eingegangen am 30. März 1936.)

Da Pinen in der Natur sehr weit verbreitet und seine chemische Natur genau aufgeklärt ist, so ist es tatsächlich auffallend, daß bis jetzt keine Total-synthese des Pinens oder irgend eines seiner bicyclischen Derivate ausgeführt worden ist.

Perkin und Simonsen¹⁾ bemerkten, daß Synthesen in diesen Reihen mit ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sind, und es ist auch wiederholt beobachtet worden, daß allgemeine Methoden zur Darstellung von 6-, 5- und selbst 3-gliedrigen Ringen entweder teilweise oder ganz versagen, wenn sie auf Cyclobutan-Verbindungen angewandt werden²⁾. Perkin und Simonsens (l. c.) mißlungener Versuch, Nopinon aus 4-[β -Bromisopropyl]-cyclohexanon und aus dessen Carbonsäure-ester synthetisch darzustellen, und die Tatsache, daß Starks „entmethyliertes Pinon“³⁾, das durch Destillation von hexahydro-isophthalsurem Calcium erhalten wurde, sich als Methyl-cyclohexanon⁴⁾ erwies, scheinen die obige Feststellung zu rechtfertigen. Glücklicherweise ist indessen im allgemeinen kein strenger Parallelismus zwischen der Leichtigkeit der Bildung und der Stabilität der Ringe⁵⁾, und obwohl Cyclobutan-Ringe sich schwerer bilden, so sind sie doch, wenn einmal entstanden, ganz beständig⁶⁾.

¹⁶⁰⁾ vergl. z. B. Richter-Anschütz, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, 12. Auflage, Leipzig 1935; P. Karrer: *Lehrbuch der organischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Thieme, Leipzig 1936.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 1736 [1907].

²⁾ Ingold, Journ. chem. Soc. London **119**, 305, 951, 954 [1921].

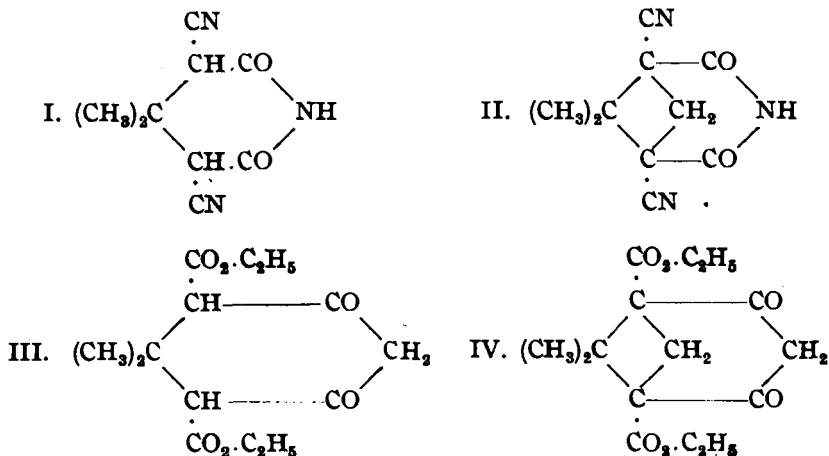
³⁾ B. **45**, 2369 [1912].

⁴⁾ Ruzicka, *Helv. chim. Acta* **3**, 762 [1920].

⁵⁾ Ingold, *ibid.* S. 818; Ruzicka, Bugger, Pfeiffer, Schinz u. Stoll, *Helv. chim. Acta* **9**, 499 [1926].

⁶⁾ Ingold, l. c.; Campbell u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **97**, 2418 [1910]; Perkin u. Simonsen, *ibid.* **91**, 817 [1907].

Es ist bezeichnend, daß während das Natriumsalz des Imids von Guareschi (I) sich mit Methylenjodid unter Bildung von Dicyan-norpinsäureimid (II) kondensiert, der Ester von Scheiber und Meisel (III) nicht zu einer ähnlichen Brückenbildung und der Verbindung IV führt⁷⁾. Da sich die Synthese von bicyclischen Verbindungen der Pinen-Reihe durch Aufbau des Cyclobutan-Ringes aus einem Cyclohexan-Derivat durch Brückenbildung in 1.3-Stellung als nicht ausführbar erwiesen hat, beschlossen wir, dasselbe Ziel durch den umgekehrten Prozeß, nämlich Aufbau des Cyclohexan-Ringes von einem passenden Cyclobutan-Derivat ausgehend, zu erreichen.



Es wurde in unserem Laboratorium eine Reihe von synthetischen Untersuchungen in der Pinan-Gruppe ausgehend von der Norpinsäure unternommen, deren ersten Teil diese Mitteilung bildet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Hinblick auf die Synthese der Pinonsäure (V) und des Nopinons (VI) aus Norpinsäure unternommen, weil dies, falls erfolgreich, zu einer Totalsynthese von Pinocamphon, α -, δ - und β -Pinen führen mußte, von denen die 3 ersten von Ruzicka⁸⁾ aus Pinonsäure und letzteres von Wallach aus Nopinon⁹⁾ erhalten worden ist. Obwohl das endgültige Ziel nicht erreicht ist, berichten wir hier über die Synthese der Pinonsäure (VII) und des „Keto-nopinons“ (VIII).

Pinonsäure (VII) wurde von Wagner und Ertschikowski¹⁰⁾ durch Oxydation von Pinen, das ohne ihr Wissen mit Verbenon (IX) oder Verbenol (X) verunreinigt war, erhalten. Es ist auch durch direkte Oxydation von Verbenol oder Verbenon gewonnen worden¹¹⁾. Die Konstitution dieser Säure ist nun durch ihre Synthese aus Norpinsäure, wie unten beschrieben, sicher festgestellt.

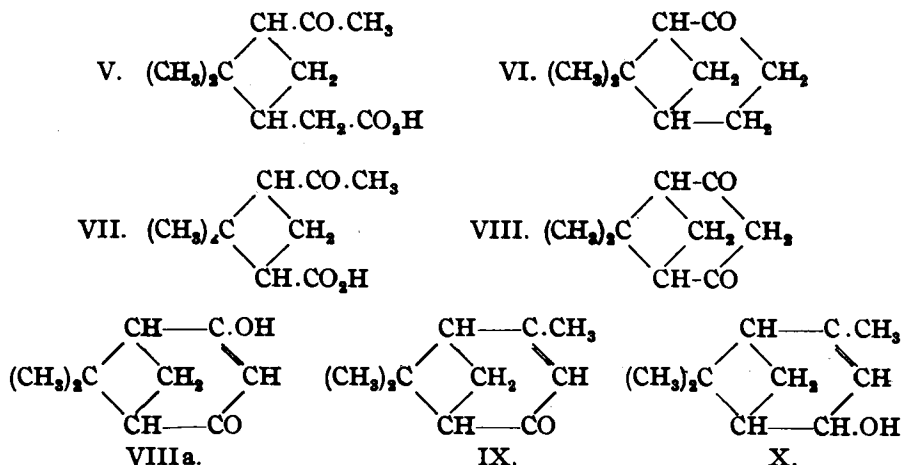
⁷⁾ Guha u. Mayuranathan, Journ. Indian Inst. Science **15**, 131 [1932].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **3**, 756 [1920]; **4**, 666 [1921]; **7**, 489 [1924].

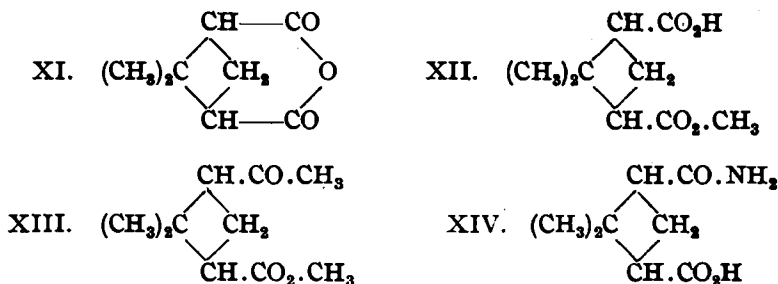
⁹⁾ A. **357**, 49 [1907]; **368**, 9 [1908].

¹⁰⁾ B. **29**, 581 [1896].

¹¹⁾ Kerschbaum, B. **33**, 890 [1900]; Blaumann u. Zeitschel, B. **46**, 1194 [1913]; Dupont, Zacharewics u. Dulou, Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1699 [1934]; Wienhaus u. Schumm, A. **489**, 20 [1924]; Fomm u. Autin, A. **401**, 256 [1913]; Slawinsky, Piliczewski u. Zacharewics, Roczniki Chem. **11**, 763 [1931].



trans-Norpinsäure wurde durch Behandlung mit Acetanhydrid in *cis*-Norpinsäure-anhydrid (XI) übergeführt. Das Anhydrid lieferte mit absolutem Methanol oder besser mittels Natriummethylats den sauren Ester XII. Die *cis*-Konfiguration dieses sauren Esters wurde durch Hydrolyse zu *cis*-Norpinsäure bewiesen. Der saure Ester XII ergab mit Thionylchlorid das saure Chlorid, das nach der Blaise-Maireschen Reaktion mit Methyl-zinkjodid Pinononsäure-methylester (XIII) vom Sdp.₁₄ 130° bis 135° lieferte, der mit dem von Wagner und Ertschikowski (l. c.) beschriebenen Ester übereinstimmte. Bei der Hydrolyse mit alkohol. Kali wurde Pinononsäure (VII) erhalten. *cis*-Norpinsäure-anhydrid ergab mit Ammoniak das saure Amid XIV, das durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid nicht in Pinononsäure umgewandelt werden konnte.

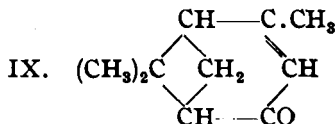
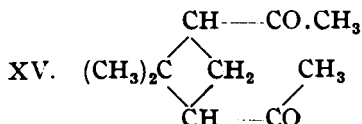


Beim Erhitzen von Pinononsäure-methylester auf dem Wasserbade mit Natrium in Toluol oder in alkohol. Lösung erfolgte Ringschluß unter Bildung von „Keto-nopinon“ oder 4.6-Diketo-nopinan (VIII). Es löst sich in verd. Natriumbicarbonat-Lösung, gibt eine rötlich-violette Färbung mit Ferrichlorid, absorbiert Brom in Chloroform-Lösung, entfärbt Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und gibt ein Kupfer-Derivat. An der Luft wird es gummiartig, eine bei manchen β-Diketonen beobachtete Erscheinung¹²⁾. Die Titration mit Kaliumhydroxyd zeigt, daß es zu etwa 75 %

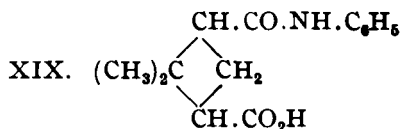
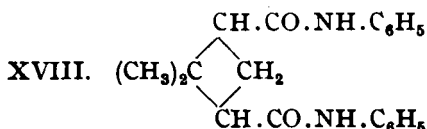
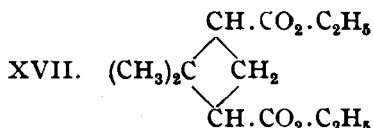
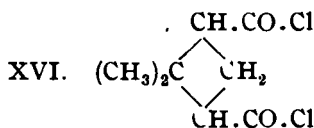
¹²⁾ vergl. Baker u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 121, 2304 [1922].

enolisiert ist; die Enol-Form ist durch Formel VIIIa dargestellt. Die Hydrolyse mit Baryt liefert Pinononsäure. Alle diese Eigenschaften stimmen mit der Struktur VIII für Keto-nopinon überein. Dies ist die erste Total-synthese einer bicyclischen Verbindung in der Pinan-Reihe. Die Reduktion von Keto-nopinon zu Nopinon und Nopinan, der Muttersubstanz aller Terpene der Pinen-Gruppe ist im Gange.

Ein Versuch zur Synthese von *cis*-4.4-Dimethyl-1.3-diacetyl-cyclobutan (XV), das bei der Wasser-Abspaltung Verbenon (IX) liefern müßte, blieb erfolglos.



cis-Norpinsäure-dichlorid (XVI) wurde aus der *cis*-Säure mittels Thionylchlorids erhalten und seine Konstitution durch Darstellung a) des Di-esters (XVII) durch Behandlung mit Alkohol in der Kälte und b) des Di-anilids (XVIII), Schmp. 269—270°, festgestellt. Das Säure-dichlorid ergab bei der Behandlung mit Methyl-magnesiumjodid unter den verschiedensten Bedingungen ein neutrales Produkt von charakteristischem, terpenartigem Geruch, das weder krystallisierte, noch, selbst nicht unter 2 mm Druck, destilliert werden konnte. Auch konnte mit Methyl-zinkjodid die erwartete Diacetyl-Verbindung nicht erhalten werden. Es ist bemerkenswert, daß es Blaise, der die Diketone des Typus $(\text{CH}_2)_n \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ aus den entsprechenden Säure-dichloriden durch Einwirkung von Methyl-zinkjodid darstellte, nicht gelang, die entsprechenden Diacetyl-Verbindungen der Bernsteinsäure und Glutarsäure¹³⁾ zu erhalten, und daß er dies der Nachbarschaft der beiden Carboxylgruppen zuschrieb. Norpinsäure zeigt vielleicht ein ähnliches Verhalten, da sie eine 1.3-Dicarbonsäure wie Glutarsäure ist.



Es ist ganz interessant, daß sowohl die *trans*- wie die *cis*-Norpinsäure und die entsprechenden Säurechloride mit Anilin dasselbe Anilid ergeben. Durch Einwirkung von etwa 6-proz. NaOH liefert es die Anil-Säure XIX, Schmp. 218—219°, identisch mit der aus dem *cis*-Anhydrid und Anilin er-

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 148, 489 [1909]; 145, 1285 [1908].

haltenen Verbindung, was beweist, daß das Di-anilid die *cis*-Konfiguration besitzt. Perkin und Simonsen¹⁴⁾ haben mittels Bromwasserstoffsäure die *cis*-Säure in die *trans*-Form umgewandelt, während die *trans*-Form jetzt durch Anilin in die *cis*-Form übergeführt worden ist.

Beschreibung der Versuche.

trans-Norpinsäure.

Die zu diesen Untersuchungen in größeren Mengen erforderliche Norpinsäure wurde nach der etwas veränderten Methode von Kerr¹⁵⁾ dargestellt. Nach vielen Versuchen wurde die folgende als die geeignetste befunden.

140 g Guareschis Imid wurden mit einer Lösung von 50.5 g Natrium in 550—600 ccm absol. Methanol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Hierzu wurden 230—240 g Methylenjodid (Theorie 195 g, Kerr gibt 308 g an) gegeben, das Ganze noch weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten in 1400 ccm 10-proz. Salpetersäure gegossen. Das ausgefallene Dicyan-norpinimid wurde mit Wasser und Äther gewaschen; Ausbeute 105—110 g. Etwa 50 g Methylenjodid konnten aus dem Filtrat wiedergewonnen werden. Bei dem Versuch, das teure Jodid durch Methylenbromid zu ersetzen, zeigte es sich, daß die Ausbeuten unter verschiedenen Bedingungen nur etwa halb so groß waren wie mit dem Jodid.

100 g Dicyan-norpinimid, in 1800 ccm 2-proz. NaOH gelöst, wurden 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt und dann auf etwa 700—800 ccm eingeeengt. Nach dem Abkühlen auf etwa 0° wurde mit 60 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich Dicarbaminyl-norpinsäure abschied; Ausbeute 95—105 g. Aus den Mutterlaugen konnten nur noch 5—10 g Dicyan-norpinsäure erhalten werden.

100 g Dicarbaminyl-norpinsäure wurden 9—10 Stdn. mit 1350 ccm 10-proz. NaOH zum Sieden erhitzt, die Lösung auf etwa $\frac{2}{3}$ eingeeengt, unter Kühlung mit 250 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und 12-mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung ergab 50—60 g Tetracarbonsäure, die durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf etwa 205° entcarboxyliert wurde. Die Ausbeute an *trans*-Norpinsäure war fast theoretisch.

cis-Norpinsäure-anhydrid (XI).

trans-Norpinsäure wurde mit der 3-fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 180—190° erhitzt. Die braune Lösung wurde unter vermindertem Druck zu einer dicken Flüssigkeit eingeeengt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde in trockenem Äther gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Verdunsten des Äthers krystallisierte das *cis*-Norpinsäure-anhydrid in derben quadratischen Tafeln; Schmp. 135°. Die Ausbeute war fast theoretisch.

Norpin-anilsäure (XIX).

Zu einer Benzol-Lösung von 0.4 g *cis*-Norpinsäure-anhydrid wurden 0.5 ccm Anilin hinzugefügt. Die sich langsam ausscheidende Anilsäure wurde filtriert, mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Sie krystalli-

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1176 [1909].

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 614 [1929].

sierte aus verd. Alkohol in federartigen Nadelbüscheln vom Schmp. 218—219°. Schwer löslich in Wasser, löst sie sich aber leicht in Natriumbicarbonat und Ammoniak.

0.1055 g Sbst.: 6.2 ccm N (24°, 687 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.7. Gef. N 6.0.

cis-Norpinsäure-monoamid (XIV).

2 g Anhydrid wurden in 25 ccm Benzol mit trockenem Ammoniak gesättigt und 2 Stdn. sich selbst überlassen, worauf sich ein Niederschlag ausschied. Das in möglichst wenig Wasser gelöste Ammoniumsalz wurde angesäuert, wobei die Amid-Säure sich krystallinisch abschied; aus verd. Alkohol bildet sie glänzende, dicke, rhombische Tafeln, Schmp. 197—198°. Sie löste sich unter Aufschäumen in Natriumbicarbonat.

0.1372 g Sbst.: 11.0 ccm N (27.5°, 687 mm). — 0.1876 g Sbst. verbr. 9.8 ccm 0.1152-n. NaOH.

$C_8H_{13}O_3N$. Ber. N 8.2, Äquiv.-Gew. 171. Gef. N 8.1, Äquiv.-Gew. 168.

Nachdem die Amid-Säure etwa 20 Stdn. unter Rückfluß mit Methylmagnesiumjodid gekocht und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet worden war, konnte keine Pinonsäure isoliert werden.

cis-Norpinsäure-monomethylester (XII).

1) Durch 5-stdg. Erhitzen des trocknen Silbersalzes der *cis*-Norpinsäure mit Methyljodid in Äther unter Rückfluß konnte der saure Ester nur in 20-proz. Ausbeute erhalten werden, da der Di-ester, Sdp.₁₄ 113—114°, das Hauptprodukt bildete.

2) Das Anhydrid XI lieferte bei 2—2½-stdg. Erhitzen mit absol. Alkohol unter Rückfluß den sauren Ester in etwa 75—80% Ausbeute.

3) Die beste Methode: 1.95 g Natrium, in 60 ccm absol. Methanol gelöst, wurden auf 0° abgekühlt und 13 g Anhydrid, in möglichst wenig Methanol gelöst, unter starkem Schütteln bei etwa 0° hinzugefügt. Nach 3 Stdn. wurde der Alkohol unter vermindertem Druck bei etwa 50° abdestilliert, der feste Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung 3-mal mit Äther extrahiert, um allen entstandenen Di-ester zu entfernen. Die filtrierte Lösung wurde sorgfältig mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich der saure Ester als Öl abschied. Nachdem die Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt war, wurde mit Äther extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und beim Verjagen des Lösungsmittels die Ester-Säure als Öl erhalten. Dieses wurde weiter gereinigt durch Lösen in einer wäbr. Lösung von Natriumbicarbonat, Extraktion der Lösung mit Äther, Filtrieren und Ansäuern der wäbr. Lösung. Das Öl erstarrte beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und krystallisierte aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Büscheln von rhombischen Tafeln, Schmp. 69—71°.

0.1727 g Sbst.: 0.3629 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — 0.1440 g Sbst. verbr. 7.6 ccm 0.1037-n. NaOH.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 58.1, H 7.5, Äquiv.-Gew. 186.

Gef. „ 58.3, „ 7.9, „ „ 183.

Bei der Hydrolyse mit 5-proz. NaOH ergab die Ester-Säure *cis*-Norpinsäure.

Anilid des *cis*-Norpinsäure-methylesters.

1 g saurer Ester wurde mit 0.7 ccm Thionylchlorid gelinde erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhörte. Nach Entfernung des Thionylchlorid-Überschusses unter vermindertem Druck wurde der ölige Rückstand in 10 ccm Benzol gelöst und mit einer Benzol-Lösung von 0.7 ccm Anilin behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonat und Wasser aus verd. Alkohol umgelöst; Schmp. 174°.

0.2173 g Sbst.: 12.6 ccm N (25°, 686 mm).

$C_{15}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.8.

0.1 g Ester-Anilid wurde in 5-proz. NaOH durch Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst. Die filtrierte Lösung ergab beim Ansäuern die Anil-Säure, Schmp. 218—219°; der Misch-Schmp. mit XIX blieb, wie früher erwähnt, unverändert.

Pinoñonsäure-methylester (XIII).

8.2 g *cis*-Norpinsäure-monomethylester wurden $\frac{1}{2}$ Stde. bei 50° mit 5 ccm Thionylchlorid gelinde erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhörte, und dann der Überschuß an Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene saure Chlorid wurde in 20 ccm trockenem Benzol gelöst und allmählich unter Schütteln bei 0° zu Methyl-zinkjodid (hergestellt aus 12 g Zink-Kupfer-Paar, 6 ccm Benzol, 3 ccm Methyljodid und 3 ccm Essigester) hinzugefügt. Nach 1-stdg. Aufbewahren bei 0° wurde mit verd. Schwefelsäure und Eis zersetzt und die Benzol-Schicht abgetrennt. Die saure wäßr. Lösung wurde 3-mal mit Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte mit verd. Natronlauge, Wasser und gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung ausgewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Beim Fraktionieren verblieben 4.5 g eines farblosen, beweglichen Öls, Sdp.₁₄ 130—135° und 0.15 g eines hochsiedenden Produktes, das beim Erkalten fest wurde (Schmp. 72—74°). Das Öl, der Pinononsäure-methylester, hat einen ausgesprochen terpenartigen Geruch. Nach dem Reinigen über das Semicarbazon destilliert es unter 13 mm bei 127°.

0.1202 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

$C_{16}H_{20}O_2$. Ber. C 65.2, H 8.7. Gef. C 65.7, H 8.5.

Das Semicarbazon bildet sich glatt, wenn das Keton in alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat erwärmt wird. Es kristallisiert aus verd. Alkohol in schimmernden Blättchen, Schmp. 177—178°.

0.0694 g Sbst.: 10.6 ccm N (25°, 671 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 17.4. Gef. N 18.0.

cis-Pinononsäure (VII).

Ein Gemisch von 1.7 g Pinononsäure-methylester, 1.6 g Kalilauge, 3.4 ccm Wasser und 5.4 ccm Methanol wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols wurde die Lösung mit Äther extrahiert (um unveränderten Ester zu entfernen) und dann angesäuert, wobei sich ein Öl abschied. Dieses wurde mit Äther extrahiert und getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde Pinononsäure als Öl erhalten, das im Vakuum-Exsiccator nach etwa 2 Wochen erstarrte. Nach Umlösen aus

Wasser schmolz es bei 129°. Als das Öl mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol behandelt wurde, schied sich das Semicarbazon sehr leicht aus. Es krystallisierte aus Alkohol; Schmp. 208° (unt. Zers.). Die in der Literatur angegebenen Schmp. sind 209°¹⁶⁾, 204°¹⁷⁾, 212°¹⁸⁾.

0.1020 g Subst.: 19.0 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}O_2N_2$. Ber. N 18.5. Gef. N 18.7.

Das Oxim, das erst ölig ausfiel, erstarrte schwer beim Aufbewahren. Nach dem Umlösen aus Wasser schmolz es bei 175—176°¹⁹⁾. *cis*-Norpin-säure wurde auch erhalten, wenn Alkali höherer Konzentration angewandt wurde, oder wenn während der Hydrolyse des Esters länger erhitzt wurde. Dies entspricht der bei unsymmetrischen Ketonen beobachteten Spaltung durch Kalilauge²⁰⁾.

Keto-nopinon oder 4.6-Diketo-nopinan oder 6.6-Dimethyl-*bicyclo*-[1.1.3]-heptan-dion-(2.4) (VIII).

Die Kondensation kann a) mittels Natriums in Toluol oder b) Natrium-äthylats in Alkohol oder c) durch Natriummethylat in trockenem Äther ausgeführt werden. Die Ausbeuten bei der letzten Methode sind sehr gering.

Ein Gemisch von 1.1 g Natrium-Draht oder besser molekularem Natrium, 20 ccm Toluol und 8 g Pinononsäure-methylester mit 0.5 ccm absol. Alkohol wurde gelinde erwärmt, um die Reaktion in Gang zu bringen. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mäßigen, war es nötig, das Gemisch zeitweilig vom Dampfbad zu entfernen. Die heftige Reaktion ließ nach etwa 10 Min. mit der Abscheidung einer gallertigen Masse nach. Zur Vollendung der Reaktion wurde 3 Stdn. auf dem Dampfbad unter Schütteln erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, um den Niederschlag zu lösen, die Toluol-Schicht abgetrennt und die wäbr. Lösung 4-mal mit Äther extrahiert, um unveränderten Ester zu entfernen. Die wäbr. Lösung wurde dann mit Schwefelsäure (1:3) angesäuert, wobei sich ein gummiartiges Produkt abschied. Nach dem Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat wurde die Lösung wiederholt mit Äther extrahiert, bis der Extrakt keine Färbung mit Ferrichlorid mehr gab. Die ätherische Lösung wurde nach dem Einengen auf etwa 50 ccm mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat behandelt, wobei sich das Kupfer-Derivat schnell ausschied; es wurde filtriert, mit Wasser, etwas Alkohol und Äther gewaschen und mit verd. Schwefelsäure in ätherischer Suspension zersetzt. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene freie Keton wurde über sein Kupfer-Derivat gereinigt. Keto-nopinon krystallisierte aus Äther in dünnen Tafeln, Schmp. 104° (nach vorherigem Erweichen).

0.1372 g Subst.: 0.3531 g CO_2 , 0.0889 g H_2O .

$C_9H_{14}O_2$. Ber. C 71.0, H 7.8. Gef. C 70.2, H 7.2.

Der zu niedrige Kohlenstoff-Wert rührt von Kohle-Bildung während der Verbrennung her.

¹⁶⁾ Fromm u. Autin, l. c.

¹⁷⁾ Blumann u. Zeitschel, B. 46, 1194 [1913].

¹⁸⁾ Kerschbaum, B. 33, 890 [1900].

¹⁹⁾ Wagner u. Ertschikowsky, l. c., geben 178—180° an; Fromm u. Autin, l. c., 187°.

²⁰⁾ Bachmann, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 737 [1935].

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Sie ist nicht sehr beständig, denn, mehrere Stdn. der Luft ausgesetzt, neigt sie dazu, gummiartig zu werden. Eine ätherisch-alkohol. Lösung gibt eine rotviolette Färbung mit Ferrichlorid. Sie löst sich in Alkalien und Natriumbicarbonat; bei der Titration mit NaOH findet man etwa 75-proz. Enolisation. Sie absorbiert Brom in Chloroform-Lösung und entfärbt in alkalischer Lösung Permanganat. Sie reagiert mit Semicarbazid, Anilin und Phenylhydrazin, doch konnten die entstandenen Verbindungen, die keine Färbung mit Ferrichlorid gaben, nicht kristallisiert erhalten werden; es scheinen auch von anderen bicyclischen β -Diketonen keine solche kristallinen Derivate beschrieben worden zu sein²¹⁾. Das Kupfer-Derivat kommt als grünes, kristallines Pulver heraus, sintert und schmilzt bei etwa 238° (unt. Zers.). Es ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2160 g Sbst.: 0.0480 g CuO (in CuO durch Salpetersäure übergeführt).
(C₉H₁₁O₂)₂Cu. Ber. Cu 17.4. Gef. Cu 17.7.

Hydrolyse zu Pinononsäure.

0.12 g Diketon wurden mit einer konz. Lösung von 10 ccm Bariumhydroxyd 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Öl abschied, das, obwohl es nicht leicht erstarrte, ein Semicarbazon lieferte, Schmp. 207°, das mit Pinononsäure-semicarbazon keine Depression ergab. Aus der Mutterlauge konnte eine sehr geringe Menge *cis*-Norpinsäure isoliert werden.

cis-Norpinsäure-dichlorid (XVI).

5g *cis*-Norpinsäure wurden mit 6—7 ccm Thionylchlorid auf 50—60° erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufhörte. Der Überschuß an Thionylchlorid wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich das entstandene Säurechlorid kristallinisch abschied, Schmp. um 80°. Es zersetzte sich ziemlich leicht in Gegenwart von Feuchtigkeit und lieferte mit Wasser *cis*-Norpinsäure.

cis-Norpinsäure-diäthylester (XVII).

Bei Zusatz von *cis*-Norpinsäure-dichlorid zu überschüssigem absol. Alkohol erfolgte heftige Reaktion. Nach Verdampfen des Alkohols wurde das zurückbleibende Öl mit einer wäbr. Natriumbicarbonat-Lösung verrieben und der entstandene Diäthylester (Sdp.₂₀ 140°, Sdp.₆₇ 175°, Sdp.₃₈ 167°) mit Äther extrahiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dies bestätigt, daß Thionylchlorid *cis*-Norpinsäure in das Säure-dichlorid überführt.

cis-Norpinsäure-dianilid (XVIII).

Eine Benzol-Lösung des Säure-dichlorids lieferte bei der Behandlung mit überschüssigem Anilin in Benzol das Di-anilid XVIII. Nach dem Aus-

²¹⁾ Khuda, Journ. chem. Soc. London 1930, 206; 1926, 3071; Norris u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 119, 1199 [1921]; Rothenstein u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 1926, 2012; Mattar, Hastings u. Walker, Journ. chem. Soc. London 1930, 2455; Desai, Journ. chem. Soc. London 1930, 1078; Kandiah, Journ. chem. Soc. London 1931, 973.

waschen mit verd. Salzsäure, wäbr. Natriumcarbonat und schließlich mit Wasser krystallisierte es aus Alkohol in Büscheln von schimmernden, prismatischen Nadeln, Schmp. 269—270°.

0.0976 g Subst.: 8.4 ccm N (29°, 684 mm).

$C_{20}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.6.

Dasselbe Di-anilid konnte durch 3-stdg. Aufbewahren eines Gemisches von *cis*-Norpinsäure mit einem Überschuß von Anilin bei 180—190°, Auswaschen des Produktes mit verd. Salzsäure, Wasser und Natriumcarbonat und Krystallisieren aus Alkohol erhalten werden.

trans-Norpinsäure oder ihr Dichlorid lieferten bei ähnlicher Behandlung mit Anilin das *cis*-Di-anilid, Schmp. 269—270°; ergab mit der vorhergenannten Probe keine Schmelzpunkts-Depression.

Hydrolyse des Dianilids zur Anilsäure XIX.

Das Di-anilid wurde auf dem Wasserbade 10 Stdn. mit 6-proz. NaOH erhitzt. Die kalte, filtrierte Lösung lieferte beim Ansäuern die Anil-Säure, Schmp. 218—219°. Der Misch-Schmp. mit einer aus dem *cis*-Anhydrid und Anilin erhaltenen Probe blieb unverändert.

cis-Norpinsäure-dichlorid und Methyl-magnesiumjodid.

Als eine Benzol-Lösung von *cis*-Norpinsäure-dichlorid (1 Mol.) bei Zimmertemperatur zu Methyl-magnesiumjodid (2 Mol.) hinzugefügt wurde, erfolgte heftige Reaktion. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Produkt ergab *cis*-Norpinsäure und einen in Wasser unlöslichen Sirup von charakteristischem, terpenartigem Geruch. Der Sirup war neutral, gab kein Semicarbazon und konnte selbst bei 2 mm Druck nicht unzersetzt destilliert werden. Verwendung von starker verd. Salzsäure, verd. Grignard-Lösung, oder Arbeiten bei niedrigerer Temperatur mäßigten die Heftigkeit der Reaktion nicht, und es wurde immer das gleiche undestillierbare Produkt gebildet. Mit nur 1 Mol. Methyl-magnesiumjodid auf die Hälfte des Säurechlorids erfolgte keine Reaktion; das Produkt blieb dieselbe sirupöse Masse.

cis-Norpinsäure-dichlorid und Methyl-zinkjodid.

Bei Anwendung von Methyl-zinkjodid anstatt Methyl-magnesiumjodid und der üblichen Aufarbeitung wurde eine geringe Menge eines Niederschlages erhalten, der in schönen Nadeln (Schmp. 96°) krystallisierte, sowie ein Öl ohne scharfen Sdp. Keines dieser Produkte ergab ein Semicarbazon. Der Niederschlag war unlöslich in Wasser und Natriumbicarbonat, löste sich aber beim Aufbewahren allmählich in letzterem, weshalb wir annehmen, daß er ein Lacton darstellte. Dieses wird weiter untersucht.