

144. Gust. Komppa und A. Klami: Totalsynthese des *d,l*-Verbanons, *d,l*- δ -Pinens und *d,l*-Pinans.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 8. März 1937.)

Es ist oft beobachtet worden, daß Synthesen, die in der Camphan- und Caranreihe mit Leichtigkeit durchführbar sind, bei der Übertragung auf die Pinanreihe auf ungewöhnliche Schwierigkeiten stoßen. Die Ursache dafür liegt teils in der geringen Neigung zur Bildung des 4-Ringes und seiner leichten Aufspaltbarkeit, teils in der großen Neigung des bicyclischen 1.1.3-Systems zu Atomverschiebungen und zur Polymerisation. Es ist deswegen verständlich, daß bis vor kurzem eine Synthese eines Kohlenwasserstoffs oder eines sauerstoffhaltigen Derivates des Pinansystems nicht bekannt war. Die von Kerr¹⁾ synthetisierte *trans*-Norpinsäure, die ein Abbauprodukt des Pinens und seiner Derivate ist, bot ein geeignetes Ausgangsmaterial, das wir²⁾ schon 1935 in die *cis*-Pinononsäure (I) und weiter in ein Diketon (II) überführten, welches letzteres jedoch — wohl wegen Polymerisation — stark verharzt war und keine kristallisierten Derivate lieferte. Guha und Ganapathi³⁾ haben dieselben Verbindungen in gleicher Weise dargestellt und das Diketon II Ketonopinon benannt.

Eine Möglichkeit zum Aufbau des Pinangerüsts liegt in der Überführung der Pinononsäure durch Verlängerung der Seitenkette in die Pinonsäure, aus der Ruzicka⁴⁾ Pinocamphon sowie α - und δ -Pinen erhalten hat. Wir versuchten eine derartige Kettenverlängerung durch Behandlung des Pinononsäure-chlorids nach Arndt und Eistert⁵⁾ mit Diazomethan durchzuführen. Durch Zersetzung des entstandenen Diazoketons unter bestimmten Versuchsbedingungen konnten wir aber keine Pinonsäure erhalten. Es bildeten sich vielmehr dunkle teerartige Substanzen, die kein Semicarbazon lieferten.

Zur Verlängerung der Seitenkette der Pinonsäure bedienten wir uns schließlich der Methode von Reformatzky. Durch Kondensation des Pinononsäure-methylesters mit Bromessigester in Gegenwart von Zink gewannen wir Oxy-iso-homopinocampfersäure-ester⁶⁾ (III), der bei der Wasser-Abspaltung Dehydro-iso-homopinocampfersäure (IV) lieferte. Als wasser-abspaltendes Mittel wählten wir Thionylchlorid, da wir uns durch Versuche mit der homologen, durch Kondensation von Pinonsäure-ester mit Bromessigester erhaltenen Oxysäure überzeugt hatten, daß andere saure Dehydratationsmittel (Kaliumbisulfat, Oxalsäure) leicht Lactonbildung herbeiführen, während neutrale und alkalische (Aluminiumoxyd, Calciumcarbid) wegen der höheren Reaktionstemperatur das Reaktionsprodukt unter Rückbildung der Ketosäure (Pinonsäure) zersetzen.

Die erhaltene ungesättigte Säure (IV) wurde zur Iso-homopinocampfersäure (V) hydriert, die offenbar als Isomerengemisch erhalten

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

2) Suomen Kemistilehti **9**, A, 61 [1936].

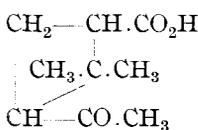
3) B. **69**, 1185 [1936].

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

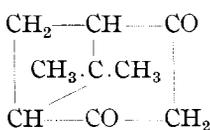
5) B. **68**, 200 [1935].

6) Diese Säure sowie die daraus durch Wasser-Abspaltung gewonnene und die entsprechende gesättigte Säure bezeichnen wir als Isosäuren zum Unterschied von der isomeren Homopinocampfersäure Ruzickas (Helv. chim. Acta **4**, 666 [1921]).

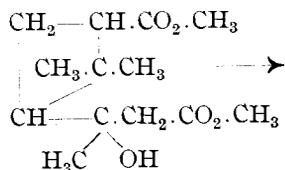
wurde. Wegen der kleinen Menge haben wir von einer Trennung der Isomeren abgesehen und das Gemisch als solches weiterverarbeitet. Durch trockne Destillation des Bleisalzes der Säure wurde ein Keton erhalten, das über das Semicarbazon mit *d,l*-Verbanon (VI) identifiziert wurde. Zu Vergleichszwecken wurde das *d,l*-Verbanon, das in der Literatur nicht erwähnt wird, durch katalytische Hydrierung des *d,l*-Verbenons dargestellt.



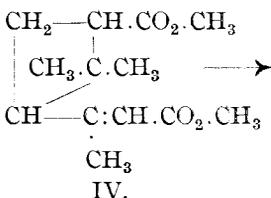
I.



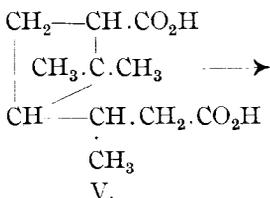
II.



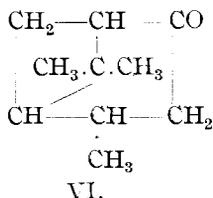
III.



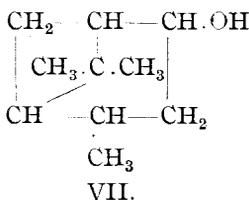
IV.



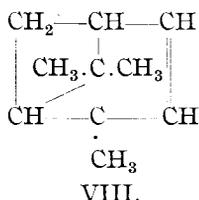
V.



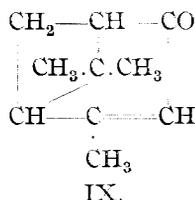
VI.



VII.



VIII.



IX.

Wienhaus und Schumm⁷⁾ haben das Verbanon (VI) durch Reduktion mit Natrium in Verbanol (VII) übergeführt. Durch Wasser-Abspaltung aus *d,l*-Verbanol mit Thionylchlorid in Pyridin-Lösung erhielten wir δ -Pinen (VIII), dessen vollständige Synthese damit durchgeführt ist. Die Eigenschaften unseres *d,l*- δ -Pinens stimmten mit denen des von Wienhaus und Schumm (a. a. O.) aus Verbanol über den Xanthogensäure-ester erhaltenen aktiven δ -Pinens gut überein. Da auch das Pinan von Wienhaus und Schumm (a. a. O.) aus Verbanon nach Wolff-Kishner erhalten worden ist, ist hiermit auch dessen Totalsynthese durchgeführt.

Mit Versuchen zur Synthese des α -Pinens sind wir eben beschäftigt. Wir beabsichtigen vom Verbanon (VI) zum Verbenon (IX) zu gelangen, das schon früher über Verbenol und Verbenen in α -Pinen übergeführt worden ist⁸⁾.

⁷⁾ A. 439, 20 [1924].

⁸⁾ Blumann u. Zeitschel, B. 54, 887 [1921]; Blumann u. Schmidt, A. 453, 48 [1927]; Ruzicka u. Pontalti, Helv. chim. Acta 7, 489 [1924].

Beschreibung der Versuche.

Oxy-iso-homopinocampfersäure-methylester (III).

21 g Pinononsäure-methylester wurden in 40 ccm trockenem Benzol gelöst, mit 19 g Bromessigsäure-methylester und 8 g Zink-Spänen versetzt und in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben angewärmt, bis die Reaktion einsetzte. Nach ihrem Abklingen wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann die entstandene Zink-Verbindung mit Wasser zersetzt und mit verd. Schwefelsäure geschüttelt. Die Schwefelsäure wurde mit Äther ausgezogen und die vereinigten Benzol- und Äther-Lösungen mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Abgesehen von einer kleinen Menge nicht umgesetzten Pinonsäure-esters siedete der größte Teil des Reaktionsproduktes bei 170—175°/11 mm. — Der Oxy-ester bildete ein farbloses, fast geruchloses Öl.

Dehydro-iso-homopinocampfersäure.

Der oben beschriebene Oxy-ester wurde mit der gleichen Menge Thionylchlorid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Bei der Destillation im Vak. ging die Hauptmenge des ungesättigten Esters bei 148—152°/10 mm über.

Zur Verseifung wurde der Ester 3 Stdn. mit 10-proz. alkohol. Kali gekocht. Der Alkohol wurde dann abgedampft, die alkalische Lösung mit Äther gewaschen, angesäuert und die Säure in Äther aufgenommen. Nach dem Verreiben des Äthers hinterblieb ein allmählich erstarrendes Öl, das aus wäßr. Methanol umkrystallisiert wurde. Die ungesättigte Säure bildete seiden-glänzende, feine Nadeln, die bei 194° schmolzen.

35.75 mg Sbst.: 81.58 mg CO₂, 23.39 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.3, H 7.5. Gef. C 62.2, H 7.3.

24.05 mg Sbst. verbraucht. 2.29 ccm *n*₁₀-NaOH; ber. 2.27 ccm *n*₁₀-NaOH.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 1 g der ungesättigten Säure wurde in Sodalösung gelöst und unter Schütteln mit 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung bis zur beständigen Rotfärbung versetzt. Der Brauestein wurde abfiltriert, die Lösung stark eingengt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol wurden hübsche Prismen erhalten, die bei 99° schmolzen und mit *d,l*-Pinononsäure (Schmp. 99°) keine Depression gaben⁹⁾.

Iso-homopinocampfersäure.

2.6 g der ungesättigten Säure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 0.25 g Platinoxid versetzt und bei 1 Atü mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Stde. waren 286 ccm Wasserstoff (ber. für 1 Mol. 294 ccm) verbraucht. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Eisessigs hinterblieb ein zäher Sirup, der nur langsam erstarrte. Nach 3-maligem Umkrystalli-

⁹⁾ Der von Guha u. Ganapathi (B. 69, 1192 [1936]) für die *d,l*-*cis*-Pinononsäure angegebene Schmelzpunkt (129°) scheint auf einem Irrtum zu beruhen.

sieren aus verd. Ameisensäure wurde die Säure in undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten, die unscharf bei 120—135° schmolzen.

32.15 mg Sbst.: 73.32 mg CO₂, 23.78 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.7, H 8.4. Gef. C 62.2, H 8.2.

38.78 mg Sbst. verbraucht. 3.67 ccm *n*₁₀-NaOH; ber. 3.62 ccm *n*₁₀-NaOH.

d,l-Verbanon (VI) aus Iso-homopinocampfersäure.

Das Bleisalz der Iso-homopinocampfersäure wurde durch Fällen ihrer Alkalisalzlösung mit Bleiacetat erhalten und bildete ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

3.5 g des trocknen Bleisalzes wurden im Metallbade im Kohlensäurestrom auf 280—300° erhitzt, wobei ein gelbliches, charakteristisch nach Verbanon riechendes Öl überdestillierte. Das Öl wurde in wenig Alkohol gelöst und mit essigsaurer Semicarbazid-Lösung versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Semicarbazon ab, das nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol in kleinen konzentrischen Nadeln erhalten wurde, die bei 217° schmolzen und mit *d,l*-Verbanon-semicarbazon anderen Ursprungs (Schmp. 218°) keine Depression gaben.

4.919 mg Sbst.: 0.806 ccm N (18.5°, 783 mm).

C₁₁H₁₉ON₃. Ber. N 20.1. Gef. N 19.8.

d,l-Verbanon (VI) aus *d,l*-Verbenon.

14 g *d,l*-Verbenon wurden in 15 ccm Alkohol gelöst, mit 0.3 g Platinoyd versetzt und bei 1 Atü mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stdn. war 1 Mol. Wasserstoff verbraucht. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Alkohol abdestilliert. Das Keton ging als farbloses Öl bei 220—225° über.

Das Semicarbazon bildete feine Nadeln vom Schmp. 218°.

d,l- δ -Pinen (VIII).

14 g *d,l*-Verbanol wurden in 80 g Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 15 g Thionylchlorid versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und das wäßrige Destillat mit Äther extrahiert. Die Äther-Lösung wurde zur Entfernung des Pyridins mit verd. Schwefelsäure geschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff mehrmals über Natrium destilliert. Sdp.₇₇₁ 157—159°. Ausb. 2.1 g.

*d*₄²⁰ 0.8636, *n*_D²⁰ 1.46561, MR gef. 43.59, für C₁₀H₁₆ $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \right]$ (4-Ring) ber. 43.91. Wienhaus und Schumm (a. a. O.) geben für *l*- δ -Pinen folgende Konstanten an: Sdp.₇₅₈ 156—157°, *d*₄²⁰ 0.8604, *n*_D²⁰ 1.46672, MR 43.75.

Bei der Oxydation des *d,l*- δ -Pinsens mit der ber. Menge 4-proz. alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung wurde *d,l*-Pinocampfersäure (Schmp. 185—186°) erhalten. Nach Wallach und Engelbrecht¹⁰⁾ liegt der Schmp. der *racem.* Pinocampfersäure bei 186—187°. Damit ist auch diese Säure totalsynthetisiert.

¹⁰⁾ A. 346, 236 [1906].