

Überführung der Usnolsäure in das Decarbo-usnol.

0.2 g Usnolsäure werden in 5 ccm Chinolin gelöst und unter Zusatz von 0.2 g Kupfer-Bronze im Ölbad auf 150° erhitzt, wobei eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung eintritt. Dann wird die Chinolin-Lösung mit Äther verdünnt, vom Kupfer-Schlamm filtriert und nacheinander mit verd. Salzsäure und Bicarbonat-Lösung geschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers verbleiben dunkelbraune Krystalle, die beim Umlösen aus Benzol gelbe Tafeln vom Schmp. 209° bilden. Eine Mischprobe mit dem aus Decarbo-usninsäure erhaltenen Decarbo-usnol zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

2.825 mg Sbst.: 7.015 mg CO₂, 1.255 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 68.00, H 5.33. Gef. C 67.72, H 4.97.

**262. P. C. Guha, K. Ganapathi und V. K. Subramanian:
Synthetische Versuche in der Pinan-Gruppe, III. Mittell.: Synthese
und Konfiguration der Pinsäure.**

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 5. Juni 1937.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ wurde hinsichtlich unserer, die Synthese der *cis*-Pinonsäure erstrebenden Arbeit, erwähnt, daß damit eine Totalsynthese von Pinocamphon, α - und δ -Pinen erreicht wäre, da Ruzicka und Mitarbeiter²⁾ bei ihren Synthesen von Pinonsäure ausgegangen sind.

Die Darstellung von *cis*-Pinonsäure aus *cis*-Pinonsäure-chlorid nach Arndt und Eistert³⁾ gelang ebensowenig wie diejenige von *cis*-Homopin-säure aus *cis*-Norpinsäure-dichlorid⁴⁾; auch Komppa und Klami⁵⁾ berichten über den gleichen Mißerfolg bei der ersterwähnten Reaktion. Der alsdann von uns eingeschlagene Weg sollte zunächst zur *cis*-Pinsäure (IV) führen, ausgehend von *cis*-Norpinsäure-anhydrid (I) über das Lacton II und das Nitril III nach Blanc; dann sollte Pinonsäure-ester (VII) dargestellt werden, und zwar 1) durch Umsetzung des Säurechlorids des Mono-esters V nach Blaise (der Mono-ester sollte durch teilweise Veresterung von Pin-säure erhalten werden)⁶⁾, 2) durch Umwandlung der Nitrilsäure III in Pinonsäure-nitril (VI), das bei der Hydrolyse Pinonsäure (VIIa) liefern sollte.

¹⁾ Guha u. Ganapathi, B. **69**, 1185 [1936]; diese Mitteil. wurde am 5. März 1936 an die Berichte eingesandt; die Synthese von *cis*-Pinonsäure hatten wir aber bereits im April 1935, von Keto-nopinon im Nov. 1935 in Current Science (vergl. C. **1935** II, 1556) veröffentlicht. Unsere erste Veröffentlichung erfolgte also nicht gleichzeitig mit derjenigen Komppas (Suomen Kemistilehti, **9** (A), 61 [1936]), sondern etwa 1 Jahr früher. Von letzterer konnten wir keine Kenntnis nehmen, da sie nicht referiert worden ist.

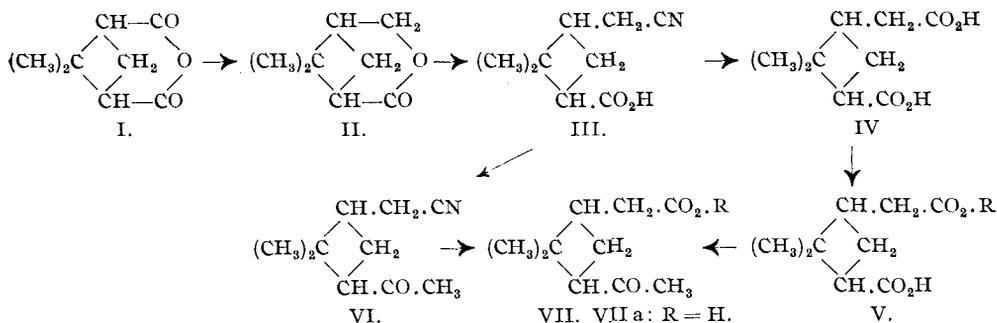
²⁾ Helv. chim. Acta **3**, 756 [1920]; **4**, 666 [1921]; **7**, 489 [1924].

³⁾ B. **68**, 200 [1935].

⁴⁾ Guha, Ganapathi, Subramanian u. Sankaran, B. **70**, 736 [1937].

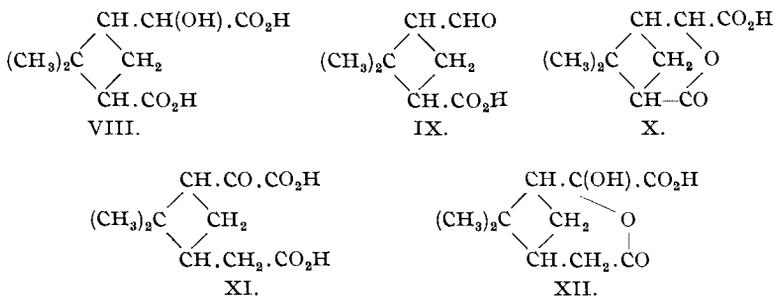
⁵⁾ B. **70**, 788 [1937]. Die Angabe des Schmp. 129° für Pinonsäure in unserer I. Mitteil. beruht auf einem Versehen, der Schmp. beträgt 98-99°. Wir danken HHrn. Prof. Komppa u. Klami, hierauf aufmerksam gemacht zu haben.

⁶⁾ W. A. Bone, J. J. Sudborough u. C. H. G. Sprankling, Journ. chem. Soc. London **85**, 536 [1904]; E. E. Blaise, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 641 [1899]; Simonsen, The Terpenes, Vol. II, S. 402 [1932].



Der Bericht über unsere auf die Synthese der Pinonsäure und anderer Abbau Säuren hinielenden Versuche sei einer später folgenden Mitteilung vorbehalten; im folgenden beschreiben wir die Synthese der *trans*-Pinsäure, die bezüglich der Konfiguration der aus Pinen über *cis*-Pinonsäure erhaltenen Pinsäure von besonderer Wichtigkeit ist.

Auf Grund der Tatsache, daß Pinsäure, die mit Hilfe der Hypobromit-Oxydation aus *cis*-Pinonsäure darstellbar ist, über Brom-pinsäure, Oxy-pinsäure (VIII) und Norpinaldehyd (IX) in *cis*-Norpinsäure verwandelt werden kann⁷⁾, nahmen Perkin und Simonsen⁸⁾ an, daß Pinsäure ebenso wie Brom-pinsäure und Oxy-pinsäure *cis*-Konfiguration besitzt. Uns erschien es eigentümlich, warum Oxy-pinsäure, die doch eine δ -Oxy-säure ist, kein Lacton der Formel X liefert, während Pinoyl-ameisensäure, welche *cis*-Konfiguration hat, nach der Beobachtung von Baeyer⁹⁾ in der tautomeren Lacton-Form XII vorkommt und als einbasische Säure titrierbar ist.



Wir vermuteten daher, daß der Oxy-pinsäure *trans*-Konfiguration zukomme. Da bei der Darstellung von *cis*-Pinonsäure ausgegangen wird, so kann sich der Konfigurationswechsel von *cis* zu *trans* in jeder der drei Stufen, die bei der Bildung von Oxy-pinsäure aus Pinonsäure durchlaufen werden, ereignen. Es ist aber wahrscheinlich, daß er während der alkalischen Oxydation von Pinonsäure zu Pinsäure stattfindet. Ein weiterer Anhaltspunkt dafür ist der Befund von Delépine¹⁰⁾, daß *cis*-Pinonsäure mit Hilfe von Alkali in die *trans*-Form übergeführt werden kann. Die Nichtdarstellbarkeit des Lac-

7) A. Baeyer, B. **29**, 1907 [1896]; W. H. Perkin u. J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **95**, 1175 [1909].

8) The Terpenes, Vol. II, S. 128 [1932].

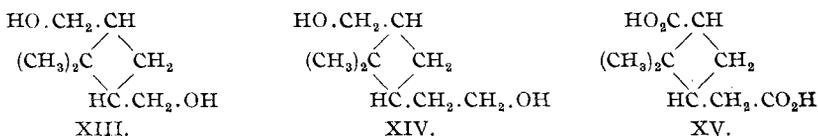
9) a. a. O.

10) Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1369 [1936].

tens der Oxy-pinsäure könnte bei *cis*-Konfiguration nur durch dessen Unbeständigkeit infolge der Ersetzung eines C-Atoms in dem stabilen Nopinan-System durch ein O-Atom erklärt werden, was wir für unwahrscheinlich halten.

Daß Pinsäure *trans*-Konfiguration besitzt, suchten wir auf zwei Wegen sicherzustellen: a) durch eine unabhängige Synthese, die weiter unten beschrieben ist, b) durch ein indirektes Verfahren, wie aus dem folgenden hervorgeht. Ostling¹¹⁾ reduzierte Pinsäure-ester mit Natrium und Alkohol und erhielt ein Glykol, dessen Dibromid nicht zu Nopinan cyclisierbar war. Dies erklärten wir⁴⁾, indem wir dem Glykol (XIV) und dem Dibromid *trans*-Konfiguration zuschrieben in Analogie mit der Bildung des *trans*-Glykols XIII (das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *trans*-Norpinsäure gab) aus *cis*- oder *trans*-Norpinsäure-ester durch Reduktion unter denselben Bedingungen, nämlich auch mit Natrium und Alkohol.

Da die Oxydation des Glykols XIV nur *trans*-Pinsäure (XV) ergeben kann, unternahmen wir es, eine Entscheidung über die Konfiguration der aus Pinen über *cis*-Pinonsäure darstellbaren Pinsäure durch Vergleich ihrer Eigenschaften mit der *trans*-Säure XV herbeizuführen.



Das Glykol XIV, Sdp.₈ 145—146°, durch Reduktion von Pinsäure-ester erhalten, gab bei der Oxydation mit Permanganat Pinsäure (XV), Sdp.₅ 204—205°, die in allen physikalischen Eigenschaften derjenigen glich, welche durch direkte Oxydation von Pinonsäure dargestellt worden war. Beide Pinsäure-Präparate gaben das gleiche Dianilid, Schmp. und Misch-Schmp. 204°, und Diamid, Schmp. und Misch-Schmp. 222—223°. Die kristalline *cis*-Pinonsäure wie die ölige Modifikation (die wohl die *trans*- oder ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Formen darstellt, s. Versuchsteil) gaben bei der Oxydation mit alkalischer Hypobromit-Lösung dieselbe Pinsäure vom Sdp.₅ 205—206°. Für die *trans*-Konfiguration dieser Säure spricht der Umstand, daß sie bei 3-stdg. Behandlung mit Salzsäure bei 180—200° keinerlei Umwandlung erlitt, im Gegensatz zu der Umwandlungsfähigkeit der *cis*-Norpinsäure in die *trans*-Form. Die Ergebnisse der elektrometrischen Titrationen, die unter Mitarbeit von Hrn. S. K. K. Jatkar in diesem Institut ausgeführt wurden und an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, stellen ein ebenso eindeutiges Argument für die *trans*-Konfiguration der Pinsäure dar.

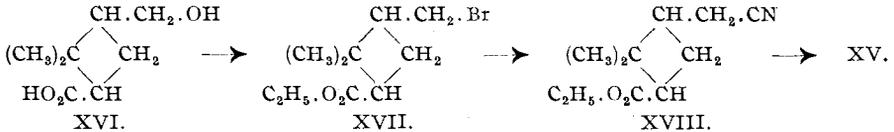
Die Synthese von *cis*-Pinsäure, ausgehend vom *cis*-Norpinsäure-anhydrid, nahm einen unerwarteten Verlauf, da die *cis*-Norpinsäure-Derivate die ausgeprägte Neigung zeigen, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in die *trans*-Formen überzugehen. Obwohl die Reduktion von Camphersäure-anhydrid¹²⁾, von Apocamphersäure-anhydrid¹³⁾ und von *cis*-Santensäure-

¹¹⁾ C. 1921 III, 105.

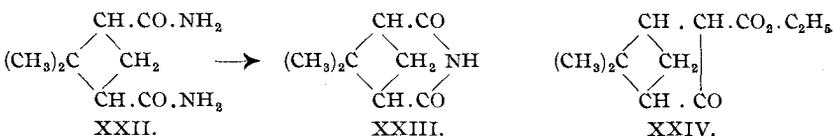
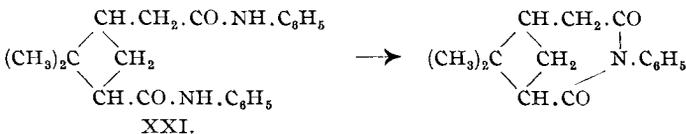
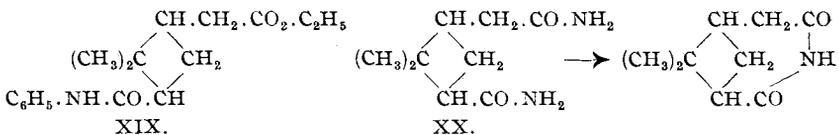
¹²⁾ A. Haller, Compt. rend. Acad. Sciences 130, 376 [1900]; Bull. Soc. chim. France [3] 15, 8 [1896]; Compt. rend. Acad. Sciences 122, 446 [1896]; J. Bredt u. M. v. Rosenberg, A. 289, 1 [1896].

¹³⁾ G. Komppa, B. 44, 1536 [1911]; 47, 933 [1914].

anhydrid¹⁴⁾ die entsprechenden Lactone liefert, konnte die Reduktion von *cis*-Norpinsäure-anhydrid weder mit Hilfe von Natriumamalgame noch mit Zink und Salz- oder Essigsäure durchgeführt werden. Der Säure-Alkohol XVI, durch Einwirkung von Natrium und absol. Alkohol erhalten, erwies sich als *trans*-Form, da er bei der Oxydation *trans*-Norpinsäure gab. Er wurde nach folgendem Schema in *trans*-Pinsäure übergeführt:



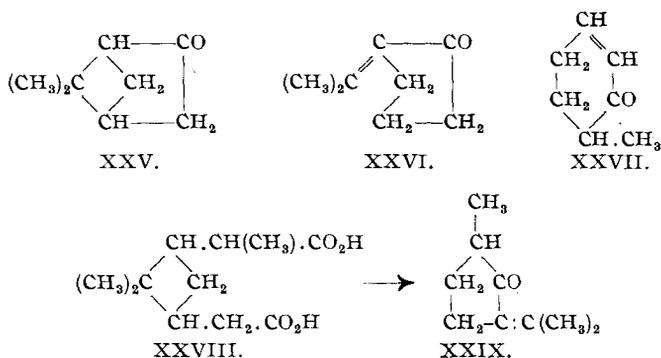
Die so dargestellte *trans*-Pinsäure, Sdp.₄ 203⁰, gleicht den anderen Proben in allen Eigenschaften. Sie gibt mit Anilin ein Dianilid, Schmp. 206⁰, das mit einer Probe anderen Ursprungs keine Depression gibt, sowie einen weiteren Körper vom Schmp. 248⁰, der noch untersucht wird. Grandperrin¹⁵⁾ erhielt durch aufeinanderfolgende Behandlung von Pinsäure-dichlorid mit Alkohol und Anilin ein Anilid vom Schmp. 248⁰, zusammen mit dem Dianilid und einem Anilid-Ester, dem wir die Konstitution XIX zuschreiben. Dieser Autor nimmt für die aus Pinen erhaltliche Pinsäure auf Grund anderer Überlegungen die *trans*-Form an¹⁵⁾. Obwohl seine Schlußfolgerung mit der unsrigen übereinstimmt, erscheinen uns seine Argumente aus folgenden Gründen nicht ganz befriedigend. a) Nach Grandperrin spricht für die *trans*-Konfiguration der Pinsäure die Nicht-Darstellbarkeit eines normalen Anhydrids, was aber nach der Blancschen Regel besser mit Hilfe der 4 zwischen den beiden Carboxylgruppen befindlichen Kohlenstoffatome erklärt werden kann, welche selbst bei der *cis*-Pinsäure die Bildung eines Anhydrids nicht gestatten sollten. b) Die *trans*-Konfiguration macht er auch für die Nicht-Darstellbarkeit cyclischer Imide aus dem Diamid XX und dem Dianilid XXI verantwortlich.



¹⁴⁾ T. Enkvist, Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 261 [1933].

¹⁵⁾ Ann. Chim. [11] **6**, 26 [1936].

Angesichts unserer Beobachtung, daß auch *cis*-Norpinsäure-diamid (XXII) unter vergleichbaren Bedingungen das cyclische Amid XXIII nicht liefert, scheint uns dies nicht ganz unanfechtbar zu sein. c) Der Widerstand des Pinsäure-äthylesters gegen die Cyclisierung zu XXIV kann ohne weiteres der Instabilität des eine Ketogruppe enthaltenden Bicyclo-[1.1.2]-hexan-Ringsystems zugeschrieben werden¹⁶⁾. Die Bildung der monocyclischen Verbindung XXVI anstatt des bicyclischen Ketons XXV bei der Destillation von pinsäurem Kalk¹⁷⁾ ist kein schlüssiger Beweis für die *trans*-Konfiguration der Pinsäure, denn das Kalksalz der *cis*-Hexahydro-isophthalsäure gibt auch kein bicyclisches, sondern nur das ungesättigte Keton XXVII¹⁸⁾, und das Bleisalz der *cis*-Homopinocampfersäure (XXVIII) liefert anstatt Pinocamphon nur die Verbindung XXIX¹⁹⁾. d) Das Glykol XIV aus Pinsäure-ester besitzt zweifelsohne *trans*-Konfiguration. Daraus kann man aber auf eine *trans*-Konfiguration der Pinsäure nicht mit Sicherheit schließen, da wir festgestellt haben, daß die Reduktion mit Natrium und Alkohol in diesen Fällen von einem Konfigurationswechsel nach *trans* begleitet ist.



Nachdem nun erwiesen ist, daß die Pinsäure *trans*-Form besitzt, sind weitere Versuche im Gang mit dem Ziel, die Konfiguration der Oxy-pinsäure festzulegen und die Frage zu klären, in welchem Stadium beim Abbau der nunmehr als *trans*-Form erkannten Pinsäure zur *cis*-Norpinsäure die Rückverwandlung zur *cis*-Form erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

Die erforderliche Pinsäure wurde durch Oxydation von Aleppo-Kiefern-Öl (Griechisches Terpentin, alkoholfrei, von der Fa. Schimmel & Co.) dargestellt und dabei die bei 155—160° übergehende Fraktion von $\alpha_D +44^0$ gesammelt.

Durch Einhalten der Bedingungen von Dupont²⁰⁾ konnte Pinonsäure wohl in guter Ausbeute erhalten werden; aber dieses Präparat krystallisiert

¹⁶⁾ s. Richter-Anschütz, *Chemie d. Kohlenstoffverbindungen*, Bd. II, S. 184 (Leipzig 1935). ¹⁷⁾ W. Bonsdorff, *B.* **44**, 3208 [1911]; Ostling, a. a. O.

¹⁸⁾ O. Stark, *B.* **45**, 2369 [1912]; L. Ruzicka u. H. Trebler, *Helv. chim. Acta* **3**, 762 [1920].

¹⁹⁾ L. Ruzicka u. H. Trebler, *Helv. chim. Acta* **4**, 666 [1921]; L. Ruzicka u. S. Pontalti, *Helv. chim. Acta* **7**, 489 [1924]. ²⁰⁾ *Ann. Chim.* [9] **19**, 186 [1923].

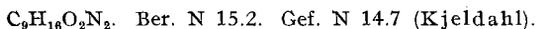
nur schwer, offenbar weil es ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Formen darstellt (vergl. Delépine, a. a. O.). Auch konnten wir beobachten, daß bei nur eintägiger Einwirkung von Alkali auf das oxydierte Produkt ein Öl entstanden war.

Im Lauf unserer Versuche, zwei Semicarbazone zu isolieren, die den *cis*- und *trans*-Formen der nach Ruzicka und Trebler²¹⁾ dargestellten Äthylester der Pinonsäure zugehören sollten, erhielten wir eine Substanz vom Schmp. 154—155⁰ 22). Aus der Mutterlauge wurde ein leicht löslicher und daher schwierig rein darstellbarer Körper vom Schmp. 129—134⁰ gewonnen. Wahrscheinlich ist dieser identisch mit dem Semicarbazon, Schmp. 136⁰, von Ruzicka und Trebler (a. a. O.) und enthält noch Spuren der anderen Substanz. Ob die beiden Semicarbazone wirklich die *trans*- und *cis*-Formen der entsprechenden Pinonsäure-ester oder einfach geometrische Isomere darstellen, die sich von demselben Ester ableiten, bleibt noch zu entscheiden. Der durch Zersetzung des Semicarbazons vom Schmp. 154—155⁰ erhaltene reine Äthylester siedete bei 127⁰/2—3 mm. Durch Oxydation der sich von diesem Ester ableitenden Pinonsäure kamen wir zu einer Pinsäure, die bei 206—207⁰/6 mm glatt überging und nur schwierig krystallisierte (Schmp. 98—100⁰). Der Diäthylester, Sdp.₁₀ 146⁰, hatte die Konstanten n_D^{24} 1.4431; d_4^{24} 1.009; (R_L)_D 63.62, ber. 63.46.

Das Verfahren von Delépine (a. a. O.) liefert auch ohne Destillation die reine krystallisierte Säure. Die so erhaltene Pinsäure gleicht dem vorerwähnten Präparat; Sdp.₄ 203⁰, Sdp.₆ 206—207⁰. Diäthylester: n_D^{20} 1.4430; d_4^{21} 1.011; (R_L)_D 63.49. Dianilid: Schmp. 204⁰.

Pinsäure-diamid.

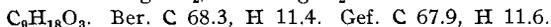
1.5 g Säure wurden mit 5 ccm Thionylchlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt, das überschüss. Thionylchlorid wurde entfernt, das Säurechlorid in Äther gelöst und zu bei 0⁰ mit NH₃ gesättigtem Alkohol gegeben. Nach 2 Stdn. wurde vom Ammoniumchlorid abfiltriert. Beim Einengen erhielt man das Diamid, das, aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Petroläther umkrystallisiert, bei 222—223⁰ schmolz.



Pinglykol (*trans*-2,2-Dimethyl-1-oxymethyl-3-[[β-oxy-äthyl]-cyclobutan (XIV).

30 g Natrium wurden auf einmal zu 25 g Pinsäure-ester in 300 ccm sorgfältig entwässertem absol. Alkohol gegeben. Nach ungefähr 1/4 Stde. hatte die heftige Reaktion nachgelassen; das Reaktionsgemisch blieb noch einige Zeit stehen und wurde dann unter Rückfluß erhitzt, bis alles Natrium gelöst war. Die abgekühlte Lösung wurde mit 200 ccm Wasser versetzt und der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Zugabe von 80 ccm Wasser nahm man das abgeschiedene Öl in Äther auf, wusch den Auszug mit Wasser, trocknete und destillierte. Das Glykol ist ein farbloses, viscoses Öl; Sdp.₈ 145—146⁰; Ausb. 15 g.

146.2 mg Sbst.: 364.0 mg CO₂, 164.0 mg H₂O.



²¹⁾ Helv. chim. Acta **3**, 768 [1920].

²²⁾ vergl. J. I. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **121**, 2292. [1922].

trans-Pinsäure (XV) durch Oxydation des Glykols XIV.

10 g in 25 ccm 2-n. NaOH suspendiertes Glykol wurden allmählich mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 1800 ccm Wasser versetzt. Dann wurde 1½ Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von einigen ccm Alkohol filtrierte man vom Mangandioxyd-hydrat ab, wusch es mit heißem Wasser und engte das vereinigte Filtrat auf 250 ccm ein. Zur Entfernung neutraler Produkte zog man mit Äther aus, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren stellte der Äther-Rest einen Sirup dar, der bei 204—205°/5 mm übergang. Er konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

0.1002 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.0728 g Sbst. verbraucht. 8.6 ccm 0.0916-n. NaOH.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.1, H 7.5, Äquiv.-Gew. (2-bas.) 93.
Gef. „ 58.1, „ 7.3, „ 92.4.

Das Dianilid erhielt man durch Erhitzen der Säure mit Anilin; Schmp. 204°, keine Erniedrigung mit einer Probe der vorher beschriebenen Darstellung.

Das Diamid, wie schon beschrieben bereitet, schmolz bei 223°, ohne Erniedrigung mit der anderen Probe.

Reduktion von *cis*-Norpinsäure-anhydrid zu *trans*-2,2-Dimethyl-1-carbäthoxy-3-oxymethyl-cyclobutan (XVI).

Die Festlegung der genauen Versuchsbedingungen war ziemlich schwierig. Die Trennung der Alkohol-Säure von der Norpinsäure ließ sich oft schwer durchführen, sodaß die gewünschte Substanz nur in geringer Ausbeute gewonnen werden konnte. Folgende Arbeitsweise lieferte die besten Ergebnisse: 30 g Natrium wurden auf einmal zu 30 g in 300 ccm absol. Alkohol (Wassergehalt weniger als 0.1%) gelöstem *cis*-Norpinsäure-anhydrid gegeben. Die besonders heftige Reaktion mäßigte sich nach etwa 15 Min. Man ließ über Nacht stehen, wobei das Natrium vollständig in Lösung ging, fügte 150 ccm Wasser zu und entfernte den Alkohol unter vermindertem Druck. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser zog man 3-mal mit Äther aus, säuerte vorsichtig unter Kühlung mit 50-proz. Schwefelsäure an, wobei sich ein Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Waschen und Trocknen lieferte der Äther-Auszug 21—23 g eines nicht krystallisierenden Öls. Trocknet man es sehr lange im Vak., so bildet es einen nicht unzersetzt destillierbaren Sirup. Nach dem Ergebnis der Titration scheint die Substanz ohne Destillation ganz rein vorzuliegen.

0.0870 g Sbst.verbraucht. 6.0 ccm 0.0916-n. NaOH.

C₈H₁₄O₃. Äquiv.-Gew. ber. 158, gef. 158.

Der Säure-Alkohol lieferte bei der Oxydation mit Permanganat beinahe die berechnete Menge *trans*-Norpinsäure.

trans-Pinsäure.

18 g des Säure-Alkohols XVI wurden allmählich mit 40 g Phosphortribromid bei Zimmertemperatur versetzt. Nach Mäßigung der heftigen Reaktion wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, mit 60—70 ccm Benzol

verdünnt und 20 ccm absol. Alkohol zugefügt. Nach einigem Stehenlassen wurde das Ganze in Eis eingerührt, die Benzolschicht abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Benzol ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Fraktionierung wurden erhalten: der Brom-ester, Sdp.₅ 110° und 2 g einer bei 200°/5 mm siedenden Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Ein Gemisch von 5 g Brom-ester, 2.5 g fein gepulvertem Natriumcyanid und 50 ccm absol. Alkohol wurde 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde von Natriumbromid abgossen, der Alkohol entfernt und der Rückstand nach Zusatz von 20 ccm Wasser 3-mal mit Äther ausgezogen. Die äther. Lösung lieferte das Nitril als farbloses Öl, Sdp.₇ 125—126°, von charakteristischem Nitril-Geruch.

3.6 g Nitril wurden mit 8 g Kalilauge in 65 ccm Wasser 10 Stdn. gelinde erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde nach Ausäthern von neutralen Substanzen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die äther. Lösung lieferte 1.4 g einer Säure, die nach einem bei 180—195°/4 mm übergegangenem Vorlauf bei 203°/4 mm destillierte. Sie glich der Säure XV in allen Eigenschaften. Ein direkter Vergleich durch Misch-Schmp. war unmöglich, da die Säure nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

0.1204 g Sbst.: 0.2546 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.686 g Sbst. verbraucht. 8.0 ccm 0.0916-n. NaOH.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.1, H 7.5, Äquiv.-Gew. 93.
Gef. „ 57.7, „ 7.4, „ „ 93.6.

Dianilid: 0.2 g Säure wurden 2 Stdn. mit Anilin auf 180—190° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung blieb ein Anilid vom Schmp. 206—207°, das mit dem vorher beschriebenen Anilid ohne Erniedrigung schmolz. Außerdem wurde ein Körper vom Schmp. 248° in geringer Ausbeute gefaßt, der noch untersucht wird.

cis-Norpinsäure-diamid.

30 g reine *cis*-Norpinsäure wurden mit 60 ccm Thionylchlorid bis zum Auflösen der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt. Das überschüss. Thionylchlorid destillierte man unter vermindertem Druck ab, löste das Säurechlorid in 100 ccm trockenem Benzol, fügte 150 ccm bei 0° gesättigte Ammoniak-Lösung tropfenweise zu und hielt 2 Stdn. bei 0°. Es schieden sich 28 g Amid ab, die aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurden. Das Amid krystallisiert in Büscheln prismatischer Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 188—189°.

0.1626, 0.3248 g Sbst.: 25.6, 51.4 ccm 0.0745-n. NaOH (Kjeldahl).
C₈H₁₄O₂N. Ber. N 16.5. Gef. N 16.42, 16.52.

Das Amid wird durch 2-stdg. Erhitzen auf 200° nicht verändert. Bei 1¹/₂-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade liefert es *cis*-Norpinsäure.