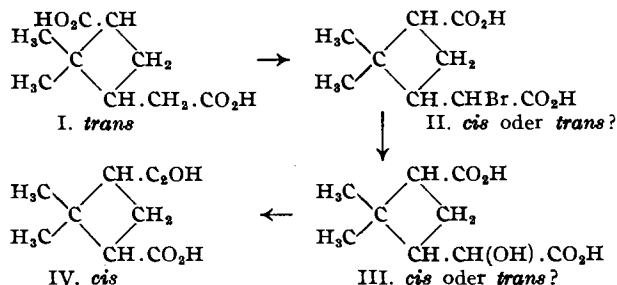


### 439. P. C. Guha und P. L. Narasimha Rao: Synthetische Versuche in der Pinan-Gruppe, V. Mittel.: Konfiguration von Brom- und Oxypinsäuren.

[Aus d. Abteil. für Organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]  
(Eingegangen am 11. November 1938.)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Synthese des Nopinons trat die Aufgabe an uns heran, die Eignung der Brom- und Oxypinsäuren II und III als Ausgangssubstanzen zu ermitteln. Diese beiden Säuren leiten sich von der Pinsäure ab, die von Guha und Ganapathi<sup>1)</sup> synthetisiert wurde.

Baeyer<sup>2)</sup> sowie Perkin und Simonsen<sup>3)</sup>, welche diese Säuren durch Abbau von *d,l*- $\alpha$ -Pinen erhalten haben, glaubten wohl, daß alle derartigen Säuren (Pin-, Brompin-, Oxypin- und Norpinsäure) zur *cis*-Reihe gehörten<sup>4)</sup>, da für die Norpinsäure (IV) die *cis*-Konfiguration bekannt war.



Guha und Ganapathi<sup>5)</sup> haben indes bewiesen, daß sowohl der durch Abbau von  $\alpha$ -Pinen erhaltenen Pinsäure als auch dem von ihnen synthetisch dargestellten Produkt die *trans*-Form zukommt. Sie bezweifelten auch die von Perkin und Simonsen angenommene *cis*-Konfiguration der Oxypinsäure, da sie nicht in ein Lacton übergeführt werden konnte.

Angesichts dieser auffallenden Unstimmigkeiten erschien es wünschenswert, die Konfiguration der Säuren II und III zu ermitteln und aufzuklären, in welcher Stufe des Reaktionsverlaufes I  $\rightarrow$  IV der Konfigurationswechsel von *trans* zu *cis* erfolgt.

Die Konfiguration von Brom- und Oxypinsäure suchten wir dadurch zu bestimmen, daß wir die Säuren aus ihren unmittelbaren Abbauprodukten, nämlich Pinsäure aus Brompinsäure, Brompinsäure aus Oxypinsäure, unter Versuchsbedingungen, die einen Konfigurationswechsel schwerlich verursachen konnten, darzustellen versuchten und prüften, ob die Konfigurationen der erhaltenen Verbindungen von den ursprünglichen verschieden oder ihnen gleich waren. Wenn die aus Brompinsäure gewonnene Pinsäure mit *trans*-Pinsäure identisch war, so war zu folgern, daß Brompinsäure die gleiche Konfiguration besaß, war sie verschieden von ihr, so lag die *cis*-Konfiguration vor. Konnte man so die Konfiguration der Brompinsäure, dann konnte diejenige der Oxypinsäure auf ähnliche Weise bestimmt werden.

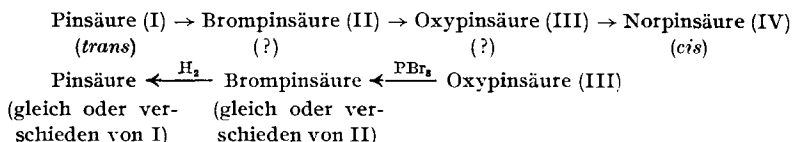
<sup>1)</sup> B. 70, 1505 [1937].

<sup>2)</sup> B. 29, 1907 [1896].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 1175 [1909].

<sup>4)</sup> l. c., S. 1176.

<sup>5)</sup> l. c., vergl. Grandperrin, Ann. Chim. [11] 6, 26 [1936].



Die Versuche ergaben: a) Die Bromsäure II geht bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die gleiche *trans*-Pinsäure über, von der sie sich ableitet. Sie besitzt daher ebenfalls *trans*-Konfiguration. b) Die Oxypinsäure liefert bei der Behandlung mit Phosphortribromid wieder die gleiche Brompinsäure (II) von Perkin und Simonsen<sup>6)</sup>, so daß also auch der Oxypinsäure *trans*-Konfiguration zukommt.

Da sowohl Brompinsäure (I) als auch Oxypinsäure (III) *trans*-Konfiguration besitzen, so muß der Konfigurationswechsel in der Reaktionsfolge I  $\rightarrow$  IV bei der Oxydation von Oxypinsäure zu Norpinsäure erfolgt sein. Die Nichtexistenz einer Lactonform der (*trans*-)Oxypinsäure ist nunmehr verständlich.

Gleich wie mit Bariumhydroxyd liefert die Brompinsäure auch mit Natronlauge dieselbe Oxysäure III. Bei der Oxydation mit Alkalipermanganat erhält man ein Gemisch von Oxypinsäure (III) und *cis*-Norpinsäure (IV).

### Beschreibung der Versuche.

*d,l*- $\alpha$ -Brompinsäure wurde unter geringer Abänderung nach Perkin und Simonsen<sup>6)</sup> bereitet. Das durch Vermischen von Pinsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene Säurechlorid wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Temperatur sollte auch nach Zugabe des Broms 90° nicht übersteigen. Nach vollkommener Zersetzung mit Eis während 24 Stdn. wurde die überstehende saure Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand 2-mal mit wenig Wasser gewaschen und mit Ameisensäure behandelt. Das abgeschiedene weiße Pulver krystallisierte aus heißer Ameisensäure. Schmp. 154—155°.

0.2020 g Sbst. verbr. 14.2 ccm 0.1082-n. Ba(OH)<sub>2</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Äquiv.-Gew. 133. Gef. Äquiv.-Gew. 132.

Oxypinsäure: Aktive Brompinsäure, die in ähnlicher Weise aus *d-trans*-Pinsäure (Äthylester, Sdp.<sub>7</sub> 135°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.49°) erhalten worden war, erwies sich als dickliche, gummiartige Substanz; es wurde vergeblich versucht, sie durch Anreiben mit irgend einem der üblichen Lösungsmittel in den festen Zustand zu überführen. Bei 1-stdg. Behandlung mit Barytwasser lieferte sie ein Gemisch von *d,l*-Oxypinsäure, Schmp. 193—194°, und einer aktiven Säure vom Schmp. 175°, die in Essigester leichter löslich war als die erstere.

0.1326 g Sbst.: 0.2590 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 53.5, H 6.9. Gef. C 53.3, H 6.98.

Einwirkung von Phosphortribromid auf Oxypinsäure: Ein Gemisch von 1 g in 10 ccm trockenem Chloroform suspendierter Oxypinsäure und 10 ccm Phosphortribromid wurde 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde in überschüss. absol. Alkohol eingerührt, nach etwa 1 Stde. Wasser zugefügt, die Lösung mit Äther extrahiert und der Auszug mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers blieb ein schwerflüssiges Öl, das allmählich fest wurde. Nach Umkrystallisieren aus wasserfreier Ameisensäure schmolz der Körper bei 154°. Der unveränderte Mischschmelzpunkt mit nach Perkin und Simonsen erhaltener Brompinsäure stellte die Identität sicher.

<sup>6)</sup> loc. cit.

Reduktion der Brompinsäure: 2 g der Säure wurden mit 3 g Zinkstaub und 15 ccm Eisessig 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde überschüss. Zink entfernt und die klare Lösung zur Trockne gedampft. Dann extrahierte man mehrmals mit Äther, trocknete den Auszug mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel. Die so erhaltene Pinsäure gab ein Diamid, Schmp. 192—193°; mit dem Diamid der *trans-d,l*-Pinsäure gemischt, trat keine Erniedrigung ein.

0.1673 g Sbst.: 25 ccm N (27°, 687 mm).

$C_9H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 15.2. Gef. N 15.2.

Diamid der *trans-d,l*-Pinsäure: 1 g *trans-d,l*-Pinsäurechlorid, dargestellt aus *trans-d,l*-Säure und Thionylchlorid, wurde langsam in Ammoniak eingetragen. Der nach Abdunsten erhaltene feste Rückstand wurde mit absol. Alkohol extrahiert und das Ammoniumchlorid durch Konzentrieren und Kühlen der Lösung entfernt. Das Amid wurde schließlich aus Benzol-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert. Schmp. 192°.

0.1071 g Sbst.: 16.3 ccm N (24°, 687 mm).

$C_9H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 15.2. Gef. N 15.3.

Der Schmelzpunktsunterschied dieses Diamids gegenüber dem von Guha und Ganapathi<sup>7)</sup> beschriebenen rührt wahrscheinlich daher, daß damals das Diamid aus einer optisch aktiven Pinsäure dargestellt wurde, die aus *d-α*-Pinen bereitet worden war.

Oxydation der Brompinsäure: Ein Gemisch von 1 g Brompinsäure in Natriumbicarbonat-Lösung mit 0.65 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser wurde 20 Min. gekocht. Nach Zerstörung des überschüss. Permanganats durch Methanol-Zusatz und der üblichen Aufarbeitung wurde ein Säuregemisch erhalten. Beim Verrühren mit wenig Wasser schied sich reine *cis*-Norpinsäure ab; Schmp. 176—177°. Die Mutterlauge gab beim Einengen einen festen Körper, der sich nach dem Umkrystallisieren als Oxypinsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 192° erwies.

#### 440. P. C. Guha und M. S. Muthanna: Synthetische Versuche in der Thujangruppe, V. Mittel.: Synthese der Umbellulonsäure.

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

(Eingegangen am 11. November 1938.)

Die natürlich vorkommenden Verbindungen der Thujanreihe,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujen, Sabinen, Thujylalkohol, Sabinol, Thujon, Sabinaketon, geben beim Abbau Säuren wie Umbellulonsäure (I), Umbellularsäure (II), Thujadicarbonsäure (III), Homo-thujadicarbonsäure (IV) und Thujaketonsäure. Die Synthese dieser Säuren ist von großer Bedeutung, da dadurch das Vorhandensein des Cyclopropan-Rings in den natürlich vorkommenden Verbindungen dieser Gruppe sichergestellt wird.

Die Umbellulonsäure (I), das direkte Oxydationsprodukt des natürlichen bicyclischen Ketons Umbellulon, synthetisierten wir wie folgt: Der Äthylester der Isopropyl-acrylsäure wurde mit Diazoaceton zu der Pyrazolinverbindung VI kondensiert. Diese spaltete bei 180° Stickstoff ab unter Bildung

<sup>7)</sup> 1 c., S. 1510.