

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 Ganapathi⁷⁾ 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.]

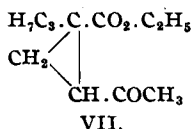
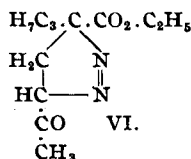
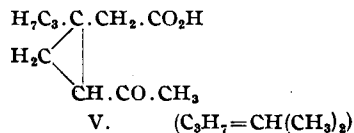
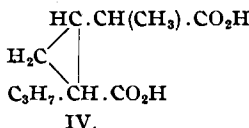
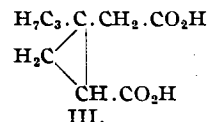
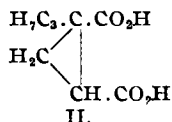
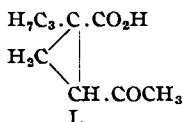
(Eingegangen am 11. November 1938.)

Die natürlich vorkommenden Verbindungen der Thujanreihe, α - und β -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

⁷⁾ 1 c., S. 1510.

des Esters VII, der bei der Hydrolyse Umbellulonsäure lieferte. Die Säure, deren Sdp.₅₀ 190—192° mit dem der aus Umbellulon durch Oxydation erhaltenen Umbellulonsäure übereinstimmte, krystallisierte jedoch nicht, sie bildete aber ein Oxim vom Schmp. 145-146° und ein Semicarbazon vom Schmp. 170°. Die Analysenwerte dieser Derivate stimmen überein mit denjenigen der entspr. Derivate der Umbellulonsäure. Tutin¹⁾ gibt für das Oxim merkwürdigerweise den Schmp. 169—170° an.



Die *cis*-Konfiguration der synthetischen Umbellulonsäure wurde erwiesen durch Oxydation zum *cis*-Umbellularsäure-monohydrat, Schmp. 95°; die daraus erhaltene wasserfreie Säure schmolz bei 124—125°. Sie gab keine Erniedrigung der Schmelzpunkte im Gemisch mit nach Ranganathan²⁾ in diesem Institut synthetisierten Proben.

Die optische Spaltung der synthetischen Umbellulonsäure mit Hilfe ihres Brucinsalzes gelang nicht, da dieses, vielleicht infolge der Gegenwart der Keto-Gruppe³⁾, nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Beschreibung der Versuche.

α -Brom-isovaleriansäure-äthylester wurde nach dem Verfahren von Schleicher⁴⁾ durch Bromierung von Isovaleriansäure in Gegenwart von rotem Phosphor gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde in Alkohol eingerührt. Durch Einwirkung von Zinkwolle und Trioxymethylen auf den Ester nach dem Verfahren von Blaise und Luttringer⁵⁾ wurde der Äthylester der α -Isopropyl-hydracrylsäure dargestellt. Isopropyl-acrylsäure-äthylester wurde in 55-proz. Ausbeute daraus durch Behandeln mit Phosphorpentoxyd gewonnen; Sdp.₆₈₅ 148—150°⁵⁾. Diazoacetone wurde

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **83**, 645 [1904].

²⁾ Journ. Indian chem. Soc. **13**, 419 [1936].

³⁾ vergl. Owen u. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1223.

⁴⁾ A. **267**, 120 [1892].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 776 [1905].

durch Behandlung von 1 Mol. Acetylchlorid mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Diazomethan in absol. Äther bereitet; Sdp.₁₅ 52—55°⁶⁾.

Pyrazolin-Verbindung VI: Zu 14.8 g Isopropyl-acrylsäure-äthylester, die sich in einem kleinen Gefäß befanden, das mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer mit in die Flüssigkeit eintauchender Quecksilberkugel versehen war, ließ man 10 g Diazo-aceton zutropfen. Die Reaktion setzte erst beim Erwärmen auf 60° langsam ein; sie wurde durch abwechselndes Kühlen und Anwärmen reguliert. Schließlich wurde sie durch 15 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Durch Destillation unter vermindertem Druck erhielt man 12 g (48% d. Th.) einer bei 130—135° übergehenden Fraktion.

$C_{11}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 11.68.

Umbellulonsäure-äthylester (VII): 9 g der Verbindung VI wurden am Steigrohr auf 180° erhitzt, wobei sich Stickstoff entwickelte. Nach 2-stgd. Erhitzen auf 200° wurde unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion vom Sdp.₂₅ 135—145°, Sdp.₆₈₅ 233—235°, wurde gesammelt. Ausb. 6 g.

$C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 66.67, H 9.09. Gef. C 66.95, H 9.23.

Umbellulonsäure (I): Die durch Hydrolyse von VII mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge erhaltene Säure siedete bei 190—192°/50 mm.

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 63.53, H 8.24. Gef. C 63.86, H 8.56.

Oxim: Ein Gemisch von 0.5 g Säure in überschüss. Kalilauge und 0.3 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurde über Nacht stehengelassen. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die abgeschiedene Masse aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 145—146° (Zers.).

$C_9H_{16}O_3N$. Ber. N 7.57, Äquiv.-Gew. 185. Gef. N 7.64, Äquiv.-Gew. 182.

Semicarbazid: In gleicher Weise bereitet. Aus Essigester umkrystallisiert: Schmp. 169—170°.

$C_{10}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 18.42, Äquiv.-Gew. 227. Gef. N 18.30, Äquiv.-Gew. 228.6.

Umbellularsäure (II): 1.5 g Ketonensäure wurden in Natronlauge (0.44 g in 4.4 ccm Wasser) gelöst und langsam unter Eiskühlung mit einer Lösung von Natriumhypobromit versetzt, die aus 6 g Brom, 4.8 g Natriumhydroxyd und 80 ccm Wasser bereitet worden war. Dabei fiel Bromoform aus. Die Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Entfernung des Äthers wurde die erhaltene rohe Säure aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit Umbellularsäure-monohydrat 95°. Die wasserfreie Säure wurde durch Aufbewahren über Phosphorpentoxyd erhalten und aus trockenem Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 124—125°.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. Äquiv.-Gew. 86, gef. 85.60.

⁶⁾ Arndt u. Amende, B. 61, 1124 [1928].