

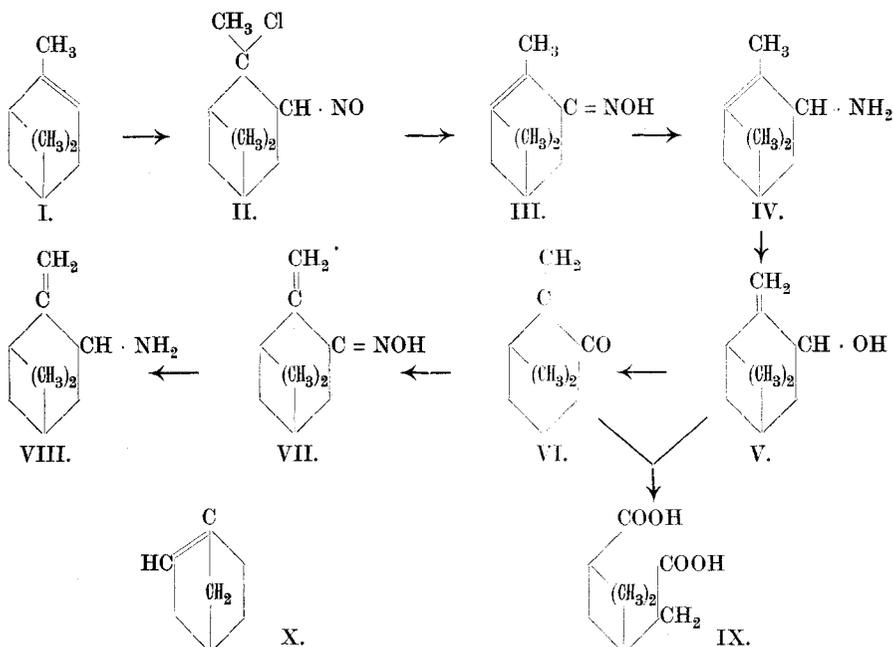
## Zur Kenntnis des Pinens III<sup>1)</sup>. Konstitution des Nitrosopinens und seiner Umwandlungsprodukte

von

L. Ruzicka und H. Trebler.

(11. V. 21.)

Ketone und Alkohole der Pinenreihe werden in der Natur nur selten und in kleinen Mengen angetroffen, sind aber meistens durch gewisse Umwandlungen des Pinens (I) leicht zugänglich. Als Zwischenprodukt bei der Überführung des Pinens in solche Sauerstoffderivate ist das Nitrosopinens (III) von Bedeutung, dessen Darstellung aus dem Pinen-nitrosochlorid (II) schon von *Tilden*<sup>2)</sup> durchgeführt wurde. *Wallach*<sup>3)</sup> schlug für diese Verbindung die Formel III vor unter Annahme eines gleichen Verlaufes der Chlorwasserstoffabspaltung wie bei monocyclischen Nitrosochloriden, wo ausschliesslich Isonitrosoverbindungen mit cyclischer Lage der Doppelbindung entstehen.



1) Vergl. die früheren Mitteilungen *Helv.* **3**, 756 und 762 (1920).

2) *Soc.* **13**, 514 (1875).

3) *Terpene und Campher*, S. 255—256 (1909); *A.* **389**, 185 (1912).

Diese Formulierung des Nitrosopinens widerspricht jedoch bestimmten Erfahrungen aus der Campherreihe. *Bredt* hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass Campherderivate, bei denen eine Doppelbindung von einem Kohlenstoffatom ausgeht, das zwei Ringen gemeinsam ist, aus sterischen Gründen nicht existenzfähig sind. Reaktionen, bei denen ein solcher Typus (X) entstehen sollte, verlaufen entweder überhaupt nicht oder aber unter Entstehung einer anders konstituierten Verbindung<sup>1)</sup>.

Auf Grund dieser Tatsachen ist wohl die Annahme erlaubt, dass Körper entsprechend der *Wallach*'schen Nitrosopinensformel mindestens recht unbeständig sein müssten. Aber sowohl Nitrosopinene wie auch das Pinyllamin (IV), dem *Wallach* eine analoge Konstitution zuerteilt, zeichnen sich durch eine relative Stabilität aus. Es schien uns daher wünschenswert<sup>2)</sup>, diese Verbindungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen, umso mehr, da kein exakter Beweis für die Lage der Doppelbindung bei denselben bekannt ist. *Wallach* wollte mit seiner Formulierung in erster Linie Isomerieerscheinungen erklären, die im Zusammenhang mit weiteren Umwandlungsprodukten des Nitrosopinens auftreten.

Das bei der Reduktion des Nitrosopinens mit Zink und Eisessig entstehende Pinyllamin (IV) liefert nämlich bei der Umsetzung mit salpetriger Säure einen sekundären Alkohol, das Pinocarveol (V), und das daraus durch Oxydation mit Chromsäure gewonnene Pinocarvon (VI) gibt ein Oxim (VII), das vom Nitrosopinene verschieden ist. Ebenso war auch das bei der Reduktion dieses Oxims gewonnene Amin (VIII) nicht identisch mit Pinyllamin. Die Konstitution der Verbindungen V—VIII wurde von *Wallach* bewiesen, indem er bei der Oxydation des Pinocarvons und Pinocarveols Pinsäure (IX) erhalten konnte. Zur Deutung der Verschiedenheit der beiden Oxime III und VII sowie der Amine IV und VIII nahm *Wallach* bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pinyllamin eine Umwandlung der cyclischen Doppelbindung in eine semicyclische an.

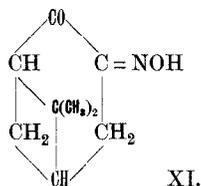
Die Oxydation des Nitrosopinens und Pinyllamins mit Permanganat<sup>3)</sup> lieferten *Wallach* keine Abbauprodukte, die sich für die Konstitutionsaufklärung eigneten; jedenfalls entstand dabei keine Pinsäure, wodurch die *Wallach*'sche Formulierung eine gewisse indirekte Stütze erhielt.

<sup>1)</sup> *Bredt, Houben und Levy*, B. **35**, 1206 (1902); *Bredt und Holz*, J. pr. [2] **95**, 133 (1917); *Aschan*, B. **27**, 1441 (1894); *Ruzicka*, B. **50**, 1364, Anm. 6 (1917) und Helv. **3**, 785 (1920).

<sup>2)</sup> Vergl. auch Helv. **3**, 766 (1920).

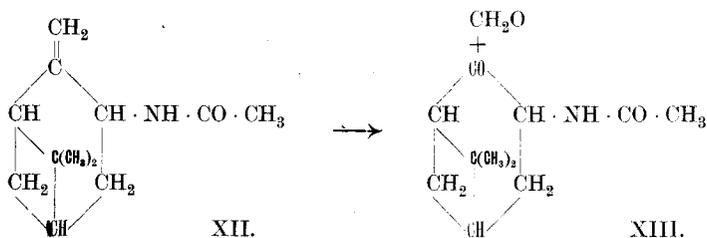
<sup>3)</sup> A. **346**, 241 (1906); Terpene und Campher, S. 266—267 (1909).

Da es sich bei früheren Untersuchungen von Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung<sup>1)</sup> erwies, dass die Ozonisation durchsichtiger Resultate ergibt als die Oxydation mit Permanganat, liessen wir Ozon auf Nitrosopinen einwirken. Bei der Spaltung des Ozonids entstand neben Formaldehyd und Ameisensäure ein neutraler Körper, dem auf Grund der Zusammensetzung seines Semicarbazons die Formel XI des Isonitroso-nopinons zukommen muss:



Daraus ergibt sich für Nitrosopinen die Strukturformel VII mit der semicyclischen Doppelbindung<sup>2)</sup>. Es wird weiter für Pinyllamin die analoge Struktur VIII wahrscheinlich, da nicht anzunehmen ist, dass dasselbe eine Ausnahmestellung in der ganzen Reihe einnehmen wird; dies konnte auch bewiesen werden.

Da bei der Ozonisation des Pinyllamins — gleichgültig welcher der beiden Formeln ihm zukommen möge — unbeständige Aminoketone resultieren müssten, so war es nötig, ein Derivat des Pinyllamins mit geschützter Aminogruppe zur Untersuchung heranzuziehen. Als solches wurde Acetyl-pinyllamin (XII) gewählt, das bei der Spaltung seines Ozonids neben Formaldehyd und Ameisensäure das Acetylderivat des  $\alpha$ -Amino-nopinons XIII lieferte:



Aus den Ergebnissen der Ozonisation folgt also unzweifelhaft, dass sich sowohl Nitrosopinen wie Pinyllamin und die weiteren Umwandlungsprodukte insgesamt vom  $\beta$ -Pinen ableiten. Die Chlorwasserstoff-

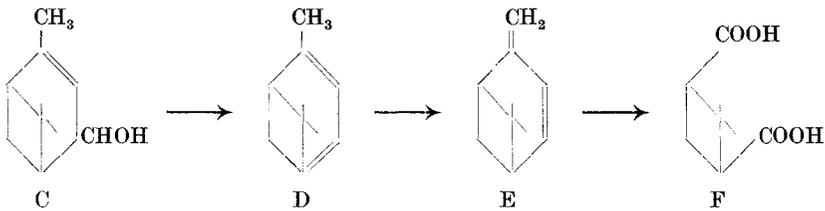
<sup>1)</sup> Helv. 1, 115 (1918).

<sup>2)</sup> Dieselbe wurde auch von Wallach, A. 389, 187 (1912) in Diskussion gezogen und verworfen.

abspaltung aus dem Pinen-nitrosochlorid weicht somit vom gewöhnlichen Verlauf dieser Reaktion bei monocyclischen Nitrosochloriden ab, und bildet dadurch eine Bestätigung der anscheinend ziemlich weitgehenden Gültigkeit der erwähnten Regel von *Bredt*<sup>1)</sup>.

Es ist nun noch nötig, eine Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden isomeren Oximen und Aminen zu geben. Da das Pinen-nitrosochlorid optisch inaktiv ist, und danach optische Isomerie wegfällt, kommt nur geometrische Isomerie in Betracht. Konstruiert man für den Pinentypus ein Modell<sup>2)</sup> aus Tetraëdern, ohne die normalen Valenzrichtungen wesentlich abzulenken, so kommt man zu einem Bau, bei dem sich die Ringatome in zwei zu einander senkrechten Ebenen<sup>3)</sup> befinden: die eine Ebene ist durch den Vierring mit den Atomen 4, 5,

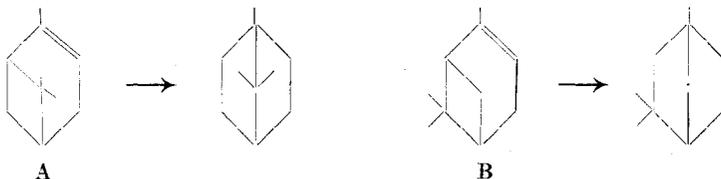
<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. *A. Blumann* und *O. Zeitschel*, *B.* **54**, 887 (1921) erteilen soeben dem durch Wasserabspaltung aus Verbenol (C) entstehenden Verbenen die Formel D. Auf Grund der Bildung von Norpinsäure (F), bei dessen Oxydation



mit Permanganat, scheint uns im Zusammenhange mit obigen Ausführungen dem Verbenen die Formel E zuzukommen. Das bei der Reduktion des letzteren mit Natrium und Alkohol gewonnene Dihydro-verbene entspricht auch — wie gemäss der Formel E zu erwarten ist — nach allen positiven Reaktionen dem  $\alpha$ -Pinen.

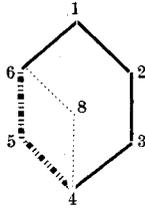
<sup>2)</sup> Vergl. die Verhältnisse des Campherringes: *Aschan*, *A.* **316**, 204 (1901).

<sup>3)</sup> Erst dadurch wird die Pinenkonstitution eindeutig festgelegt, denn bei Annahme der Anordnung der Ringatome in einer Ebene kommt man zu zwei Formeln A und B für Pinen. Die Bildung von Isobornylderivaten bei gewissen Anlagerungs-

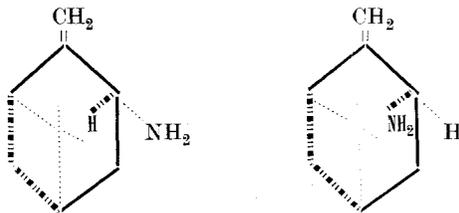


reaktionen des Pinens würde zwar für die Formel A sprechen; die nebenbei beobachtete Entstehung von Fenchylderivaten wird wieder besser durch B veranschaulicht. Nach obiger Raumformel des Pinens lassen sich dagegen beide Reaktionen gleich gut erklären.

6, 8 gekennzeichnet, die andere (Hauptebene) durch die Atome 6, 1, 2, 3, 4 des Sechsrings.



Gerade wie in der Campherreihe die Borneol-Isoborneol-Isomerie erst durch die Raumformel befriedigend erklärt werden kann<sup>1)</sup>, so besteht auch zwischen Pinyllamin und dem Amin aus Pinocarvon-oxim eine Isomeriemöglichkeit darin, dass die Aminogruppe entweder auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite der Hauptebene liegt wie das dimethylierte Kohlenstoffatom 8. Die semicyclisch gebundene Methylengruppe kommt nach dem Modell in die Hauptebene.



Beim Nitrosopinen, wo sich auch die Oximgruppe in der Hauptebene befindet, kann die Isomerie durch cis- bzw. trans-Stellung der Hydroxylgruppe zum Methylen ausgedrückt werden<sup>2)</sup>.

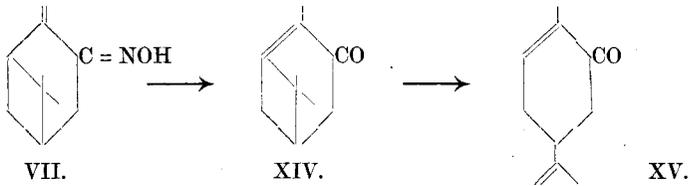


Schliesslich sei noch erwähnt, dass doch bei einer Verbindung in der Pinenreihe die Möglichkeit einer Konfiguration analog der *Wallach'* schen Nitrosopinenformel besteht, und zwar bei Carvopinon XIV, das

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. *Semmler*, Äther. Öle, III. 126 (1906).

<sup>2)</sup> Der graduelle Unterschied in der Beständigkeit des Nitrosopinens und Pinocarvon-oxims gegen Säuren wäre also durch diese Stereoisomerie bedingt.

nur äusserst mühsam und wohl kaum in reinem Zustande bei der Spaltung des Nitrosopinens mit Oxalsäure<sup>1)</sup> gewonnen wurde. Es würde die



hypothetische Übergangsform zwischen Pinocarvon und Carvon (XV) darstellen, und zeichnet sich im Gegensatz zu Pinocarvon durch eine besondere Labilität aus. So kann man letzteres aus seinem Semicarbazon sogar durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerieren, aus dem Carvopinon-semicarbazon entsteht dagegen schon beim Behandeln mit Oxalsäure Carvon. Obige Formel wäre ein guter Ausdruck für die Unbeständigkeit des Carvopinons, und gewinnt an Wahrscheinlichkeit noch dadurch, dass die Raumformel des Pinocarvons kein Auftreten von Stereoisomeren erlaubt und somit die Verschiedenheit des Carvopinons durch Strukturisomerie ausgedrückt werden muss.

#### *Ozonisation des Nitrosopinens (VII).*

Das Nitrosopinene wurde nach Wallach<sup>2)</sup> hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 130°. 10 gr davon wurden in 200 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und erschöpfend ozonisiert. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines unlöslichen amorphen Ozonids ab. Das ganze Gemisch wurde mit Wasser 15 Stunden stehen gelassen, dann etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Schliesslich saugte man das Wasser im Vakuum vollständig ab und kondensierte es in Vorlagen bei —20° und —80°.

Im überdestillierten Wasser ist Ameisensäure schon am Geruch erkennbar. Auch liess sich darin Formaldehyd nachweisen. Durch Erwärmen mit überschüssigem Dimethyl-dihydroresorcin entsteht ein reichlicher Niederschlag von Methylen-bis-dimethyl-dihydroresorcin vom Smp. und Mischprobe 187°. Ein Teil der Lösung wurde mit Mercurichlorid am Wasserbade erwärmt, wobei eine beträchtliche Fällung von Kalomel gebildet wird.

<sup>1)</sup> Wallach, A. 346, 233 (1906).

<sup>2)</sup> A. 245, 252 (1888); 268, 198 (1892).

Die nach dem Absaugen des Wassers zurückbleibenden Spaltprodukte des Ozonids wurden in Äther aufgenommen und mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich dunkel gefärbte amorphe saure Bestandteile ab, die nicht näher charakterisiert werden konnten. In Äther waren 6 gr eines hellgefärbten zähflüssigen, neutralen Produkts enthalten, das auch bei längerem Stehen nicht kristallisierte. Dasselbe lieferte in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 220° unter Zersetzung schmilzt und nach der Analyse dem Semicarbazon des Isonitroso-nopinons XI entspricht.

0,1363 gr Subst. gaben 0,2669 gr CO<sub>2</sub> und 0,0905 gr H<sub>2</sub>O  
 0,0388 gr Subst. gaben 8,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm)  
 0,0790 gr Subst. gaben 17,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 723 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53,58 H 7,14 N 25,00%  
 Gef. „ 53,42 „ 7,43 „ 25,14 u. 24,86%

Aus dem neutralen Spaltprodukt des Ozonids wurde durch Kochen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat das Oxim hergestellt. Es wurde nur ein Teil davon kristallisiert erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 230° schmilzt und der Analyse nach aus nicht ganz reinem Dioxim bestand.

#### *Ozonisation des Acetyl-pinylamins (XII).*

Das Acetyl-pinylamin wurde nach der *Wallach'schen* Vorschrift<sup>1)</sup> hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 108°.

1. Versuch (Eisessiglösung). 4,5 gr der Substanz wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig ozonisiert, wobei sich ein Teil des Ozonids abschied. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemisches am Wasserbade wurde der Eisessig im Vakuum bei etwa 30° vollständig abgesaugt. Der hellgefärbte zähflüssige Rückstand wurde in Äther gelöst und mit Sodalösung ausgeschüttelt.

Die beim Ansäuern der Sodalösung abgeschiedenen sauren Produkte wurden wieder in Äther aufgenommen und mehrmals mit Bicarbonatlösung ausgezogen. Weder der danach in Äther verbleibende, noch der durch Ansäuern der Bicarbonatlösung erhaltene Anteil gab ein kristallisiertes Semicarbazon.

<sup>1)</sup> A. 268, 203 (1892); A. 346, 241 (1906).

Das neutrale, in Soda unlösliche Spaltprodukt (1,5 gr) erstarrt bei mehrtägigem Stehen und wird aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die gut ausgebildeten, dem Acetyl-pinyllamin ähnlich aussehenden Krystalle schmelzen bei 120—121° und bestehen aus dem Acetylderivat des  $\alpha$ -Amino-nopinons (XIII).

0,1034 gr Subst. gaben 0,2562 gr CO<sub>2</sub> und 0,0838 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1451 gr Subst. gaben 9,6 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 725 mm)

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 67,64 H 8,78 N 7,17%  
 Gef. „ 67,60 „ 9,06 „ 7,40%

2. Versuch (in Tetrachlorkohlenstoff). 4,5 gr Acetyl-pinyllamin wurden in 50 cm<sup>3</sup> des Lösungsmittels ozonisiert. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der in Wasser unlösliche Teil der Spaltprodukte des Ozonids wurde in Äther aufgenommen und abgetrennt.

Die wässrige Lösung saugte man im Vakuum völlig ab, wobei das übergewende Wasser in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Es konnte darin, wie beim Nitrosopinen, Formaldehyd und Ameisensäure konstatiert werden. Der nach dem Entfernen des Wassers zurückbleibende zähflüssige Rückstand (2 gr) gab kein krystallisiertes Semicarbazon.

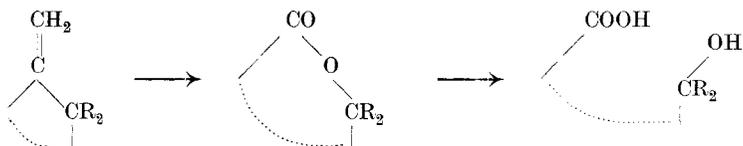
Die obige Ätherlösung der Ozonidspaltstücke wurde mit Sodalösung ausgezogen. Das in Äther verbleibende neutrale, ölige Produkt (1,3 gr) gab mit Semicarbazid keine Krystallabscheidung. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich 1 gr saurer Produkte ab, die in Äther aufgenommen wurden. Die ölige Substanz ging in ein festes Semicarbazon über, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 187—188° schmilzt.

0,1158 gr Subst. gaben 0,2207 gr CO<sub>2</sub> und 0,0814 gr H<sub>2</sub>O  
 0,0988 gr Subst. gaben 0,1888 gr CO<sub>2</sub> und 0,0715 gr H<sub>2</sub>O  
 0,1127 gr Subst. gaben 18,9 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 725 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (?) Ber. C 52,82 H 7,54 N 18,50%  
 Gef. „ 52,22; 52,13 „ 7,90; 8,09 „ 18,81%

Dieses Semicarbazon ist in Sodalösung löslich und entspricht wohl einem weitergehenden Abbauprodukt des Acetyl-pinyllamins (Pinaldehyd-säure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>?).

Das Auftreten der sauren Spaltprodukte bei der Ozonisierung des Nitrosopinens wie auch des Acetyl-pinyamins beruht wohl auf einer primären Lactonbildung mit nachfolgender Aufspaltung zur Oxysäure, wie sie auch bei der Ozonisierung anderer Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung<sup>1)</sup> beobachtet wurde:



Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

## Sur quelques dérivés de la p-oxyphényle-glycine

par

L. Galatis.

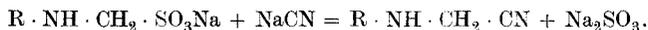
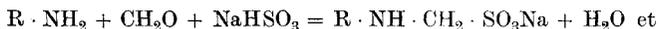
(13. V. 21.)

La p-oxyphényle-glycine ( $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) est très répandue dans le commerce sous le nom de «glycine» comme révélateur photographique. Ayant eu à nous occuper de cette substance, nous avons été amené à en préparer un certain nombre de dérivés dont nous donnons la description, les seuls dérivés connus jusqu'ici étant son éther (phénol) et le dérivé méthylé à l'azote.

### Nitrile de la p-oxyphényle-glycine.



Ce dérivé s'obtient directement à partir du paramidophénol par la méthode de *Bucherer*, qui se résume dans les équations suivantes:



<sup>1)</sup> Vergl. *Semmler*, B. **42**, 246 (1909); *Harries* und *Palmén*, B. **43**, 1432 (1910); *Ruzicka*, *Helv.* **1**, 120 (1918).