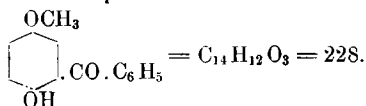


Kryoskopische Untersuchung des Kauffmannschen Ketons
in *p*-Dibrombenzol.



Lösungs- mittel	Substanz	Beobachtete Ernie- drigung in Graden	Mol 100 Subst. auf 1 Mol Lösungsmittel	Ge- fundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol.-Gew. in Prozenten
g	g				
20.0	0.3716	0.982	1.92	235	+ 2.9
20.0	0.7756	2.013	4.01	239	+ 4.8
20.0	1.1938	3.059	6.18	242	+ 6.1

Greifswald, Chemisches Institut.

**500. F. W. Semmler und Alfred Hoffmann: Zur Kenntnis
der Bestandteile ätherischer Öle (Untersuchungen über das
Sesquiterpen Cedren).**

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli 1907.)

Bisherige Untersuchungen über das Cedren¹⁾.

Mit dem Namen »Cedren« bezeichnet man ein Sesquiterpen, das verschiedenen Ursprungs sein kann. Im wesentlichen haben wir das in der Natur vorkommende »natürliche Cedren« zu unterscheiden von dem »künstlichen Cedren«; letzteres wird aus Sesquiterpenalkoholen $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ gewonnen. Es soll an dieser Stelle nicht erörtert werden, ob das natürliche und künstliche Cedren identisch sind.

Zum Vorkommen des natürlichen Cedrens ist zu bemerken, daß es bisher mit Sicherheit nur im Cedernholzöl nachgewiesen wurde. Das Cedernholz stammt von *Juniperus virginiana*, von einer nordamerikanischen Conifere; das Cedernholz wird unter andern zur Bleistiftfabrikation verwendet. Das Öl aus diesem Holz wird durch Wasserdampfdestillation zu 2.5—4.5 % gewonnen und dient im eingedickten Zustande als Immersionsflüssigkeit in der Mikroskopie. Wegen seines billigen Preises dient das Cedernholzöl als Verfälschungs-

¹⁾ Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 207, und Alfred Hoffmann, Inaug.-Diss., Berlin 1907.

mittel für andere Öle. Die ersten chemischen Untersuchungen rühren von Walter¹⁾ aus dem Jahre 1841 her; Walter stellte fest, daß im Cedernholzöl ein fester Bestandteil, der Cederncampher, und ein Kohlenwasserstoff, der flüssig ist, vorkommen. Walter schlägt für die beiden Bestandteile die Formeln $C_{16}H_{28}O$ und $C_{16}H_{26}$ vor. Gerhardt²⁾ verwirft diese Formeln und schlägt $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}$ vor. In der Folgezeit wurde diese Ansicht Gerhardts durch die Versuche bestätigt.

Die wichtigste Untersuchung über das Cedren rührt von Rousset³⁾ her; Rousset fand unter anderem, daß durch Oxydation des Cedrens mit Chromsäure ein Produkt $C_{15}H_{24}O$ entstehe, das er »Cedron« nennt, und das durch Reduktion in einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das »Isocedrol«, übergehe. Wie wir weiter unten zeigen werden, stehen unsere Resultate mit diesen Ergebnissen Roussets nicht im Einklang. Als physikalische Daten des Cedrens werden angegeben: Sdp. 261–263°, $d_{15} = 0.936–0.939$, $n_D = 1.5015$, $\alpha_D = -47^{\circ}54'$ bis $-60^{\circ}52'$. Aus diesen Daten kann man schließen, daß ein tricyclisches, einfach ungesättigtes Sesquiterpen vorliegt. Es ist aber bisher durchaus unbekannt, in welche Klasse von Sesquiterpenen das Cedren zu rechnen ist⁴⁾; ebenso wenig ist etwas über die nähere chemische Konstitution des Moleküls bekannt. Nachstehende Untersuchung soll einen Beitrag zur Konstitutionsfrage des Cedrens liefern.

Eigene Untersuchungen.

I. Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Von Hause aus ist es nicht ausgeschlossen, daß im Cedren, für das wir konstatierten: Sdp₁₂ = 124–126°, $d_{15} = 0.9354$, $\alpha_D = -55^{\circ}$ (100-mm-Rohr), $n_D = 1.50233$, trotz des ziemlich einheitlichen Siedepunkts ein Gemenge vorlag. In der Tat erhält man nach vollendeter Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat als indifferentes Produkt bei der fraktionierten Destillation Anteile, die einen ähnlichen Siedepunkt haben wie das Ausgangsmaterial, jedoch bei weitem niedriger polarisieren. Schon hieraus geht hervor, daß das Rohcedren nicht ganz einheitlich ist, trotz seiner konstanten physikalischen Eigenschaften. Jedoch ergibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat andererseits, daß das Rohcedren der Hauptsache nach aus einem einfach ungesättigten, tricyclischen Sesquiterpen besteht.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] **1**, 498; **8**, 354; Ann. d. Chem. **39**, 249 [1841].

²⁾ Lehrbuch 1856, Bd. IV, 353. ³⁾ Bull. soc. chim. [3] **17**, 485 [1897].

⁴⁾ Vergl. F. W. Semmler, nachfolgende Abhandlung.

Cedrenglykol, $C_{15}H_{26}O_2$.

10 g Cedren werden in wäßrigem Aceton gelöst und allmählich ca. 10 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Nach dem Abtreiben der flüchtigsten Produkte mit Wasserdampf wird der Rückstand abgesaugt und sowohl das Filtrat, als auch der Braunstein wiederholt ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren ein Produkt, das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Die höchst siedenden Anteile enthalten das Glykol. Die Fraktion vom $Sdp_{11} = 180-190^\circ$ wurde aus Äther umkrystallisiert; aus Aceton erhält man das Glykol in zentimeterlangen, säulenförmigen Prismen: Schmp. 160° , $Sdp_{12} = 186-187^\circ$, $d_{15} = 1.053$ (flüssig).

0.1164 g Sbst.: 0.3208 g CO_2 , 0.1128 g H_2O

$C_{15}H_{26}O_2$. Ber. C 75.60, H 10.90.

Gef. » 75.17, » 10.77.

Das Glykol läßt sich sublimieren und gibt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die charakteristische Glykolreaktion, indem beim Erwärmen Trübung auftritt. Gegen Kaliumpermanganat ist es außerordentlich beständig; mit Essigsäureanhydrid gekocht, reagiert es ebenfalls nur sehr träge, so daß Veresterung nur außerordentlich langsam vor sich geht. Das Glykol entsteht in einer Ausbeute von ca. 12—15 % des angewandten Cedrens, ist leicht zu isolieren und dürfte sich zum Nachweis des Cedrens eignen.

Cedren-Ketoaldehyd oder Diketon, $C_{15}H_{24}O_2$.

Das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eben erwähnte indifferente Rohprodukt ergibt als Fraktion, die niedriger siedet als das Glykol, einen Anteil vom $Sdp_{10} = 165-170^\circ$. Nach weiterer Fraktionierung erhält man hauptsächlich Anteile vom $Sdp_{10} = 165^\circ$, $d_{15} = 1.055$.

0.1383 g Sbst.: 0.3839 g CO_2 , 0.1250 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76.3, H 10.17.

Gef. » 75.7, » 10.03.

Hieraus wurde ein Disemicarbazon vom Schmp. 234° erhalten.

0.0859 g Sbst.: 0.1839 g CO_2 , 0.0678 g H_2O . — 0.0737 g Sbst.: 15.8 ccm N (22.5° , 759 mm).

$C_{17}H_{30}O_2N_6$. Ber. C 58.2, H 8.5, N 24.0.

Gef. » 58.4, » 8.8, » 24.2.

Mit Phthalsäureanhydrid läßt sich der zugrunde liegende Körper aus dem Semicarbazon nicht regenerieren, sondern es entsteht hierbei

ein Zersetzungsprodukt. Da als Hauptprodukt der Oxydation eine Ketosäure entsteht, so dürfte vorliegender Körper $C_{15}H_{24}O_2$ event. der zugehörige Ketoaldehyd sein.

Cedrenketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$.

Bei der Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat erhält man außer den erwähnten indifferenten Produkten hauptsächlich saure Produkte, wenn man größere Mengen von Kaliumpermanganat zur Anwendung bringt. Nach der Abdestillation und Ausätherung der indifferenten Produkte wird die alkalische Lösung unter Einleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbade eingeeengt, die Säure durch Schwefelsäure unter Eiskühlung in Freiheit gesetzt und im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge destilliert: $Sdp_{11} = 215-222^\circ$, außerdem ist ein Vorlauf und Nachlauf vorhanden.

Analyse der Hauptfraktion: 0.1208 g Sbst.: 0.3137 g CO_2 , 0.0982 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_3$. Ber. C 71.40, H 9.50.

Gef. » 70.82, » 9.03.

Natürlich ist die durch fraktionierte Destillation gewonnene Säure noch nicht ganz einheitlich.

Das Semicarbazon der Ketosäure zeigt den Schmp. 245° .

0.1604 g Sbst.: 18.2 ccm N (18° , 765 mm).

$C_{16}H_{27}O_3N_3$. Ber. N 13.1. Gef. N 13.5.

Das Oxim der Ketosäure, in der üblichen Weise dargestellt, zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von 60° , bei weiterem Erhitzen tritt bei 100° Aufschäumen ein.

0.1621 g Sbst.: 7.9 ccm N (16° , 766 mm).

$C_{15}H_{25}O_3N$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.7.

Cedrenketosäure-methylester, $C_{16}H_{26}O_3$, zeigt $Sdp_s = 160-165^\circ$, $d_{15} = 1.054$, $n_D = 1.484$.

0.1177 g Sbst.: 0.3103 g CO_2 , 0.0998 g H_2O .

$C_{16}H_{26}O_3$. Ber. C 72.20, H 9.80.

Gef. » 71.88, » 9.42.

Das Semicarbazon des Ketoesters bildet eine lockere, feinkristallinische Masse vom Schmp. 180° .

Die Cedrendicarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$, wird aus der Ketosäure durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung erhalten. 3 g Ketosäure werden in verdünnter, überschüssiger Natronlauge gelöst und allmählich eine Lösung von 10 g Brom, 125 g Wasser und 7.5 g Natriumhydroxyd hinzugesetzt. Es tritt reichliche Bromoformabscheidung ein. Die Dicarbonsäure wurde hieraus in der üblichen Weise isoliert und als zähflüssiges Öl erhalten.

Der Dicarbonsäure-methylester, $C_{16}H_{26}O_4$, wurde aus dem Silbersalz mit Jodmethyl hergestellt, $Sdp_{11.} = 165-173^\circ$, $n_D = 1.47936$, $d_{15} = 1.081$.

II. Oxydation des Cedrens mit Ozon.

Die Oxydation des Cedrens mit Ozon bei Gegenwart von Wasser ergab unter anderem eine Fraktion vom $Sdp_{11.} = 158-175^\circ$. Diese Fraktion lieferte mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom Schmp. 234° , das mit dem Semicarbazon des oben erwähnten Ketoaldehyds bzw. Diketons keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Oxydation des Cedrens mittels Chromsäure.

Wie oben erwähnt, will Rousset bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure in Eisessig ein Keton $C_{15}H_{24}O$ erhalten haben, das er »Cedron« nennt. Bei der Nachprüfung dieser Oxydation kamen wir zu anderen Resultaten.

40 g Cedren werden in 300 g Eisessig gelöst und unter Umrühren mittels einer Turbine allmählich eine Lösung von 42 g Chromsäure in Eisessig hinzugegeben, so daß diese Operation ca. 1 Stunde dauert. Alsdann wird sofort auf dem siedenden Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Bei der fraktionierten Destillation des Rohprodukts siedete der größte Teil zwischen $145-155^\circ$ unter 11 mm Druck; die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß kein einheitliches Produkt vorlag. Recht langwierige Untersuchungen führten schließlich zu dem Resultat, daß man die Semicarbazone als Trennungsmittel benutzen konnte. Es stellte sich heraus, daß im wesentlichen bei der Oxydation mit Chromsäure ein hochpolarisierendes Keton und ein solches von schwächerem Drehungsvermögen entstehen. Obige Fraktion vom $Sdp_{11.} = 145-155^\circ$ zeigt eine Polarisation von -60° . Zur Trennung der Ketone wurde folgendermaßen verfahren:

25 g Rohcedron werden mit 18 g Semicarbazidchlorhydrat und 13.3 g Natriumacetat zum Semicarbazon angesetzt und im geschlossenen Gefäß 2 Wochen lang stehen gelassen. Durch öfteres Reiben mit dem Glasstabe erreicht man, daß schließlich ein dicker Brei von Krystallen entsteht. Dieses Semicarbazon wird abgesaugt, abgepreßt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1300 g Sbst.: 0.3307 g CO_2 , 0.1063 g H_2O . — 0.1569 g Sbst.: 20.3 ccm N (18° , 760 mm).

$C_{16}H_{25}ON_3$. Ber. C 69.80, H 9.09, N 15.27.

Gef. » 69.38, » 9.00, » 14.87.

Cedron, $C_{15}H_{22}O$.

15 g des eben erwähnten Semicarbazons werden mit Wasserdampf destilliert, indem allmählich 150 g Phthalsäureanhydrid hinzugesetzt

werden; das Keton geht sehr langsam über, so daß die Wasserdampfdestillation ca. 5 Stunden erfordert. Das Wasserdampfdestillat wird mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt nach dem Absieden ein Produkt (6 g), das nunmehr folgende Eigenschaft besitzt: schwach gelblich gefärbtes Öl von intensivem Cedernholzgeruch, $\text{Sdp}_{9.5} = 147-150.5^\circ$, $d_{12.5} = 1.011$, $n_D = 1.51202$, Mol.-Ref. gef. 64.68, während sich für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ 63.03 und $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O} = 64.72$ berechnen, $\alpha_D = -91^\circ 30'$ (100-mm-Rohr); hiernach hat die Polarisation dem Rohketon gegenüber ganz bedeutend zugenommen.

0.1299 g Subst.: 0.3917 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 82.57, H 10.10.

Gef. » 82.24, » 9.96.

Dieses regenerierte Keton gibt dasselbe Semicarbazon vom Schmp. $242-243^\circ$. Die Analysen lassen keinen Zweifel, daß wir in diesem Keton, das das Hauptprodukt der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure darstellt, eine Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ haben; dieses Keton $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ soll nunmehr als »Cedron« bezeichnet werden. Zweifellos hat Rousset in seinem Cedron keine einheitliche Verbindung in Händen gehabt, wie schon daraus hervorgeht, daß das Rohcedron mittels der Semicarbazone in verschiedene Ketone zerlegt werden kann (vergl. weiter unten).

Dihydroisocedrol, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. 4 g Keton ($\alpha_D = -91^\circ 30'$) werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 12 g Natrium unter event. Nachfügen von absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach dem Verbrauch des Natriums wird das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther in Wasser gegossen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Der entstehende Alkohol zeigt: $\text{Sdp}_{9.5} = 148-151^\circ$, $d_{18} = 1.007$, $n_D = 1.51202$, $\alpha_D = -20^\circ 30'$, Mol.-Ref. gef. 66.12, ber. für Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 66.36.

0.1208 g Subst.: 0.3605 g CO_2 , 0.1256 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 81.10, H 11.70.

Gef. » 81.38, » 11.54.

Aus diesem Befunde ergibt sich, daß nicht nur die Ketogruppe des Cedrons reduziert ist, sondern auch die doppelte Bindung. Hieraus folgt, daß die doppelte Bindung im Cedron der Ketogruppe benachbart stehen muß.

Niedrig polarisierendes Keton.

Außer dem oben angegebenen Semicarbazon, das aus dem Rohketon, welches sich bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure bildet, entsteht, bleibt in der alkoholisch-wäßrigen Lösung ein zweites

Semicarbazon gelöst zurück, das auf Zusatz von Wasser ausgefällt werden kann, aber keinen guten Schmelzpunkt besitzt.

Um das diesem Semicarbazon zugrunde liegende Keton zu gewinnen, wird obige Mutterlauge des festen Semicarbazons mit Wasserdampf destilliert; aus dem Destillationsrückstande scheidet sich das Semicarbazon häufig in guten Krystallen ab. Es wird jedoch nicht isoliert, sondern mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom zersetzt. Es destilliert ein Keton über, das nicht einheitlicher Natur ist, sondern unter anderem auch noch von dem hoch polarisierenden Keton enthält. Die Hauptmenge zeigt: $\text{Sdp}_{10} = 148\text{--}152^\circ$, $d_{16} = 1.005$, $\alpha_D = -40^\circ$, die Analysenzahlen schwanken: C 81.8—82.1, H 10.5—10.6.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß außer diesen Ketonen bei der Oxydation des Cedrens mit Chromsäure auch aldehydische Bestandteile entstehen; ja man könnte annehmen, daß der hoch polarisierende Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ ein Aldehyd sei, dessen Entstehung sich aus Cedren $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ sehr gut erklären ließe, jedoch zeigt dieser Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ nur äußerst schwache Silberspiegelbildung, so daß bisher eine Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ nicht isoliert werden konnte; allerdings sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Oxim aus Rohcedron. Das Rohcedron $\alpha_D = -36^\circ$ reagiert mit Hydroxylamin, wobei ein Oxim als zähflüssiges Öl entsteht, dessen Siedepunkt unter 11 mm Druck bei ca. $160\text{--}180^\circ$ liegt.

Amin $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$ aus Rohcedron-oxim. Erwähntes Oxim wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert, wobei eine Base entsteht:

$\text{Sdp}_9 = 145\text{--}150^\circ$, $d_{15} = 0.979$, $n_D = 1.5097$, $\alpha_D = -20^\circ 36'$.

0.1303 g Sbst.: 0.3890 g CO_2 , 0.1420 g H_2O . — 0.2024 g Sbst.: 10.3 ccm N (15° , 754 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$. Ber. C 81.4, H 12.20, N 6.30.

Gef. » 81.4, » 12.08, » 5.87.

Das Platinsalz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, ergab:

0.0564 g Sbst.: 0.0131 g Pt.

Ber. Pt 22.8. Gef. Pt 23.2.

Dihydrocedren, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$.

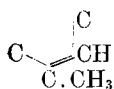
8 g Cedren, 10 g konzentrierte Jodwasserstoffsäure und 1.5 g roter Phosphor wurden in Bombenröhren 5 Stunden auf $180\text{--}210^\circ$ erhitzt, schließlich das Einwirkungsprodukt mit Natrium und Alkohol reduziert: $\text{Sdp}_{10} = 116\text{--}122^\circ$, $d_{15} = 0.9052$, $n_D = 1.48721$.

0.0834 g Sbst.: 0.2661 g CO_2 , 0.0937 g H_2O .

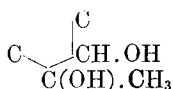
$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. Ber. C 87.30, H 12.67.

Gef. » 87.05, » 12.46.

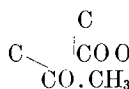
Für die Konstitution des Cedrens ergibt sich aus den angestellten Versuchen, daß das Rohcedren der Hauptsache nach aus einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ besteht, der eine doppelte Bindung aufweist. Über die Lage der doppelten Bindung dürfte soviel zu folgern sein, daß eine Gruppierung wie (I) vorliegt, woraus die Bildung des Glykols $C_{15}H_{26}O_2$ (II), der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ (III) usw. sich ergibt. Das Keton, Cedron $C_{15}H_{22}O$, dürfte eine Gruppierung (IV) aufweisen. Jedoch können erst weitere Untersuchungen diese Fragen entscheiden.



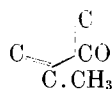
I.



II.



III.



IV.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Rohcedren enthält ein einfach ungesättigtes tricyclisches Sesquiterpen, »Cedren« $C_{15}H_{24}$, das zu denjenigen Sesquiterpenen zu rechnen ist, welche außer dem Naphthalinring noch einen Ring angelagert enthalten, so daß event. ein hydriertes Anthracen oder Phenanthren oder Acenaphthen vorliegt. Jedenfalls dürfte dieses Cedren kein tricyclisches Naphthalin mit einer Brückenbindung sein, wie sie etwa im Camphan, Pinan oder Tanacetan vorkommt.

2. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich aus dem Cedren ein gut krystallisiertes Glykol vom Schmp. 160° , ein Ketoaldehyd und eine Methylketosäure gewinnen.

3. Das Cedron Roussets hat nicht die Formel $C_{15}H_{24}O$, sondern $C_{15}H_{22}O$.

Berlin, Ende Juli 1907.

501. St. Opolski: Über Salze und Ester aus Benzolsulfo-nitraniliden.

(Eingegangen am 1. August 1907.)

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie die Nitrophenole bei der Bildung von Salzen und Äthern aufweisen, lassen sich auch bei denjenigen Nitranilin-Derivaten beobachten, welche durch Einführung eines Säurerestes die Fähigkeit erhalten haben, mit Alkalien Salze zu bilden. Als Vertreter derselben wurden die Benzolsulfo-nitranilide, $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NO_2$, gewählt.