

Pulver ab und breitet es kurze Zeit auf Ton aus. Man erhält bei flottem Arbeiten bis zu 2 g aus 2 g Kohlenwasserstoff. Das Dibromid (VIII), das nicht weiter zu reinigen ist, schmilzt bei 57° unter stürmischer Zersetzung.

Vor der Analyse ließ man die Substanz 5 Min. lang im Hochvakuum stehen.

0.0758 g Sbst.: 4.13 ccm  $n_{D10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (Baubigny).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 43.4. Gef. Br 43.5.

Beim Aufbewahren zerfließt der Körper bald. Läßt man die Bromierungs-Lösung auch nur kurze Zeit vor der Aufarbeitung stehen, so sind die Ausbeuten wesentlich geringer. Der Körper ist also sehr zersetzlich.

Bei der Zersetzung entsteht das

3.3-Diphenyl-2-methyl-allyl-(1)-bromid (X),

das man am besten herstellt, indem man gleich nach der Bromierung, die hierzu natürlich mit größeren Quantitäten durchgeführt werden kann, das Lösungsmittel abdampft und den Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Anschließend destilliert man im Hochvakuum. Sdp. der Hauptfraktion 135–140° bei 0.1–0.2 mm. Das Destillat erstarrt. Es schmilzt etwas unscharf und zeigt einen etwas zu niedrigen Halogen-Gehalt<sup>9)</sup>. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig liefert ein reines Produkt vom Schmp. 57–58°.

0.1989 g Sbst.: 6.89 ccm  $n_{D10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (Baubigny).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Br. Ber. Br 27.9. Gef. Br 27.7.

Zur Identifizierung dieser Substanz löste man einige Zentigramme des noch von der Arbeit von Ziegler und Tiemann<sup>10)</sup> her vorhandenen  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -methyl-zimtalkohols in etwas Eisessig und versetzte mit einigen Tropfen einer konz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Nach einigem Kratzen schieden sich Krystalle ab, die sich auf Grund der Mischprobe mit dem auf anderem Wege gewonnenen Bromid identisch erwiesen.

## 266. A. Blumann, W. Hellriegel und L. Schulz: Über die Autoxydation des Cedrens.

[Aus d. Laborat. d. Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Während die bei der Autoxydation der wichtigsten Terpene entstehenden Produkte durch die Arbeiten von O. Wallach<sup>1)</sup>, A. Blumann und O. Zeitschel<sup>2)</sup>, H. Wienhaus<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern eingehend erforscht worden sind, finden sich in der Literatur über entsprechende Verbindungen aus Sesquiterpenen bisher keine Angaben. Dieses mag z. T. darauf beruhen, daß Terpene im allgemeinen der Autoxydation leichter zugänglich sind und schon äußerlich sich unter dem Einfluß von Luft und Licht bald verändern, welche Erscheinung bei den meisten Sesquiterpenen

<sup>9)</sup> Inden-Ringschluß in der Hitze, vergl. B. 55, 3414 [1922]. <sup>10)</sup> l. c., S. 3407.

<sup>1)</sup> A. 343, 20 [1905], 362, 291 [1908].

<sup>2)</sup> B. 46, 1178 [1913], 47, 2623 [1914], 54, 887 [1921].

<sup>3)</sup> A. 439, 21 [1924]; Dissertat. Harry Schmidt, Leipzig 1925; Vortrag Ztschr. angew. Chem. 41, 627 [1928].

nicht in dem gleichen Maße beobachtet wird. Auch beim Cedren verläuft die Autoxydation träge. Sie läßt sich aber erheblich beschleunigen, wenn sie bei Gegenwart von Salzen der Schwermetalle, insbesondere den sog. Sikkativen, erfolgt<sup>4)</sup>. Einer freundlichen Privatmitteilung von Hrn. Prof. Wienhaus zufolge hat er in Gemeinschaft mit H. Faber bereits versucht, die Einwirkung freien Sauerstoffs auf Cedren mit Hilfe von metallischem Osmium zu verstärken. Jedoch wurden dabei nur flüchtige Fettsäuren und höher als Cedren siedende Stoffe gebildet, die einstweilen harzartig blieben; Osmium wirkt also wohl zu energisch.

Die durch Metallresinate beschleunigte Reaktion verläuft ganz ähnlich wie beim Pinen und Limonen; neben einem ungesättigten Alkohol bildet sich ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton. Diese Stoffe zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen aus und sind leicht in vorzüglicher Reinheit zu erhalten. Die Reindarstellung des Ketons erfolgte am besten durch Oxydation des ungesättigten Alkohols mit Chromsäure. Bei näherer Prüfung erwies es sich als identisch mit dem Cedron Semmlers<sup>5)</sup>, jedoch hatte dieser Forscher es nicht in krystallisierter Form erhalten. Die weitere Untersuchung der Autoxydationsprodukte des Cedrens erschien uns angezeigt, weil die Aufklärung ihrer Konstitution Rückschlüsse auf den Bau des Cedren-Moleküls selbst erwarten ließ. Die Entstehung dieser Stoffe gestattet an sich schon einen gewissen Einblick in das Gefüge einer Substanz, da sie das Vorhandensein einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Nachbarschaft zu einer Kern-Doppelbindung beweist. Während Blumann und Zeitschel noch 1914 diese Reaktion als anomal bezeichneten, ist sie heute als feststehende Regel anzusehen. H. Wienhaus (l. c.) hat dies im vorigen Jahre klar ausgesprochen. In der gleichen Weise verläuft die Oxydation der zur Kern-Doppelbindung benachbarten Methylengruppe, wenn man Chromsäure in Eisessig auf Terpene und Sesquiterpene wirken läßt. Dies haben zuerst Semmler und Jacobowicz<sup>6)</sup> herausgefunden. Später haben Wilhelm Treibs und Harry Schmidt<sup>7)</sup> diese Reaktion in veränderter Ausführungsform mit Erfolg auf weitere Terpene und Terpen-Abkömmlinge angewandt. Wir möchten der Behandlung mit freiem Sauerstoff den Vorzug geben, weil sie schonender verläuft. Läßt man statt dessen Luft auf Cedren wirken, so entstehen anscheinend noch andere Produkte. Wir werden darüber später eingehend berichten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Oxydation des Cedrens mit Sauerstoff.

Verwendet wurde ein durch Destillation von Cedernholzöl über Natrium gewonnenes Cedren mit folgenden Eigenschaften:  $d^{15} = 0.938$ ,  $\alpha_D = -52^\circ 30'$ . 120 g Kobalt-Sikkativ wurden in 1.250 kg dieses Produktes gelöst, und durch diese Lösung, deren spezif. Gew. bei  $15^\circ 0.953$  betrug, wurde bei  $30-35^\circ$  72 Stdn. lang feuchter Sauerstoff geleitet. Danach war das spez. Gew. auf 0.990 gestiegen. Durch Wasserdampf-Destillation und Fraktionieren im Vakuum wurden folgende Fraktionen erhalten:

- 1.) 328 g,  $d^{15} = 0.943$ ;  $\alpha_D = -59^\circ 40'$ , 2.) 340 g,  $d^{15} = 0.9475$ ;  $\alpha_D = -62^\circ 10'$ , 3.) 175 g,  $d^{15} = 0.963$ ;  $\alpha_D = -68^\circ 00'$ , 4.) 157 g, die zum größten Teil erstarrten.

<sup>4)</sup> zum Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet.

<sup>5)</sup> B. 40, 3571 [1907].

<sup>6)</sup> B. 47, 1141 [1914].

<sup>7)</sup> B. 61, 459 [1928].

Die Fraktionen 1—3 bestanden größtenteils aus unangegriffenem Cedren. Fraktion 4 lieferte beim Absaugen eine feste, weiße Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 103,5—104° und den Sdp.<sub>12</sub> 160° zeigte.

Optische Drehung: 2.5 g in 38.07 g Alkohol:

$$\alpha_D = -11^\circ, p = 6.16\%, d^{15} = 0.821, [\alpha]_D^{15} = -217.5^\circ.$$

4.366 mg Sbst.: 13.063 mg CO<sub>2</sub>, 4.249 mg H<sub>2</sub>O. — 4.538 mg Sbst.: 13.542 mg CO<sub>2</sub>, 4.437 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.6, 81.4, H 10.9, 10.9.

Bei der Acetylierung spaltete die Substanz sehr leicht Wasser ab. Als sie mit der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid und 1/10 ihres Gewichtes an wasser-freiem Natriumacetat 1 Stde. zum Sieden erhitzt wurde, entstand ein Produkt von folgenden Eigenschaften: Sdp.<sub>10</sub> 121—130°,  $\alpha_D = -125^\circ$ ;  $d^{15} = 0.955$ ; hierin waren nur 7% des Acetates vom oben beschriebenen Alkohol enthalten. Den Kennzahlen entsprechend, müßte ein doppelt ungesättigtes Sesquiterpen C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> entstehen, von welcher Körperklasse es bisher anscheinend nur wenige Vertreter gibt.

#### Oxydation des Alkohols C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O mit Chromsäure.

10 g Alkohol, in 50 g Eisessig gelöst, wurden unter Kühlung mit einer Mischung von 11 g Chromsäure in 60 g 85-proz. Essigsäure tropfenweise versetzt. Zum Schluß wurde noch 1 Stde. bei 50° erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Äther mehrfach ausgeschüttelt, und die Äther-Auszüge wurden mit Wasser neutral gewaschen. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 4 g Keton vom Sdp.<sub>12</sub> 157—159°. Dasselbe erstarrte bereits auf dem Filter, als die ätherische Lösung filtriert wurde und der Äther teilweise verdunstete. Das destillierte Keton erstarrte vollständig und zeigte nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 32—33°. Es ließ sich auch durch Ausfrieren aus einer Lösung in Petroläther reinigen. Das Semicarbazon, in üblicher Weise dargestellt, schmolz bei 239—241°.

Optische Drehung: 1 g Keton in 19 g Alkohol:

$$\alpha_D = -3^\circ 45', p = 5\%, d^{15} = 0.8176; [\alpha]_D^{15} = -91^\circ 40'.$$

Als das von Semmler entdeckte Cedron nach dessen Vorschrift hergestellt wurde, zeigte sich, daß es nach dem Impfen mit dem oben beschriebenen Keton fest wurde. Beide Ketone sind also identisch. Der Wert der von uns gefundenen Drehung stimmt fast genau mit dem von Semmler festgestellten überein; er fand dafür  $-91^\circ 30'$  (nicht im Lösungsmittel bestimmt), woraus sich nach der von ihm gefundenen Dichte von 1.011 bei 12.5° eine spez. Drehung von  $-90^\circ 30'$  ergibt.

An weiteren Kennzahlen (im unterkühlten Zustande) ermittelten wir:

$$d^{15} = 1.014, n_D^{25} = 1.51293, n_D^{21} = 1.51339.$$

Semmler fand für  $n_D$  1.5120 (ohne Temperatur-Angabe).

4.172 mg Sbst.: 12.600 mg CO<sub>2</sub>, 3.780 mg H<sub>2</sub>O. — 4.492 mg Sbst.: 13.530 mg CO<sub>2</sub>, 4.040 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 82.5, H 10.16. Gef. C 82.37, 82.15, H 10.14, 10.07.

Aus den Abläufen der Fraktion 4 (s. o.) wurde über das Semicarbazon durch Zerlegung mit Phthalsäure-anhydrid nach Semmler das gleiche Keton

erhalten. Damit ist nachgewiesen, daß es als weiteres Autoxydationsprodukt des Cedrens gebildet wird.

Hr. Prof. L. Ruzicka in Utrecht hatte die Freundlichkeit, uns mitzuteilen, daß er Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Cedrons aufgenommen hätte. Wir haben uns daher entschlossen, Arbeiten in dieser Richtung nicht zu verfolgen, sondern in anderer Richtung zu arbeiten, worüber wir bei nächster Gelegenheit berichten werden.

## 267. Zoltán Földi: Beitrag zur Kenntnis mehrwertiger Amine und schwefel-haltiger Diamine.

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Während die Gruppe der einfachen Alkylendiamine,  $H_2N.R.NH_2$ , als eine in chemischer, wie auch in physiologischer Hinsicht gründlich durchgearbeitete Körperklasse bezeichnet werden kann, sind die kettenförmigen aliphatischen Triamine,  $H_2N.R.NH.R'.NH_2$ , und Tetramine,  $H_2N.R.NH.R'.NH.R''.NH_2$ , kaum untersucht und nur durch vereinzelte Vertreter charakterisiert worden. Dasselbe gilt in noch höherem Maße für die analogen 5 und noch mehr Stickstoffatome enthaltenden Amine. In diesen Verbindungs-Typen wechseln basische Stickstoffatome regelmäßig mit Alkylenen, so daß die letzteren miteinander durch Imino-Gruppen verkettet sind. Diese kettenförmigen Polyamine verdienen eine gewisse Beachtung, da einerseits ihr Bau dem der Polypeptide ähnelt, andererseits aber gerade durch diese Multiplizierung der Bauelemente  $.R.NH.$  diese höhermolekularen, mehrwertigen Amine in chemischer, wie auch in physiologischer Wirkung manches Interessante aufweisen. In der Tat zeigen besonders die höhermolekularen Polyamine, ähnlich den Alkaloiden, starke physiologische Wirkungen, welche hauptsächlich auf das Gefäßsystem und die Atmung ausgeübt werden. Dabei fehlen auch in chemischer Hinsicht die alkaloid-ähnlichen Eigenschaften nicht, so daß diese Körper als aus rein aliphatischen Elementen aufgebaute Alkaloide betrachtet werden können.

Aus der Gruppe der kettenförmigen Triamine sind bisher nur das längstbekannte Di-äthylen-triamin<sup>1)</sup>,  $H_2N.[CH_2]_2.NH.[CH_2]_2.NH_2$ , und das kürzlich synthetisierte Spermidin<sup>2)</sup>,  $H_2N.[CH_2]_3.NH.[CH_2]_4.NH_2$ , beschrieben, während von dem Di-pentamethylen-triamin,  $H_2N.[CH_2]_5.NH.[CH_2]_5.NH_2$ , nur methylierte Abkömmlinge<sup>3)</sup> bekannt sind. In die Gruppe der kettenförmigen Tetramine gehören als bisher einzig bekannte Repräsentanten das Tri-äthylen-tetramin<sup>4)</sup> und das Spermin<sup>5)</sup>,  $H_2N.[CH_2]_3.NH.[CH_2]_4.NH.[CH_2]_3.NH_2$ .

Das Di-pentamethylen-triamin, dessen Darstellung v. Braun, trotz zeitraubender Versuche<sup>6)</sup>, auf drei verschiedenen Wegen mißglückte,

<sup>1)</sup> A. W. v. Hofmann, B. **23**, 3711 [1890].

<sup>2)</sup> Dudley, Rosenheim, Starling, Biochem. Journ. **21**, 97 [1927].

<sup>3)</sup> v. Braun, B. **43**, 2877 [1910].

<sup>4)</sup> Hofmann, loc. cit.

<sup>5)</sup> Dudley, Rosenheim, Starling, Biochem. Journ. **20**, 1082 [1926]; Wrede, Faselow, Strack, Ztschr. physiol. Chem. **163**, 219 [1927].

<sup>6)</sup> v. Braun, B. **43**, 2878 [1910].