

nähern sich $P_{\text{gef.}}$ höchstens bis auf 17.4 Einheiten, während andererseits der größte Abstand zwischen berechnetem und gefundenem Wert, unter der Annahme, es liege keine Doppelbindung vor ($P_{\text{ber.}}$), 5.8 Einheiten beträgt.

Daß die Übereinstimmung mit den theoretisch zu fordernden Werten nicht besser ist, kann im wesentlichen drei Ursachen haben:

1) Der Meßfehler der Methode⁷⁾ beträgt etwa 1%, dabei liegt die Hauptfehlerquelle in der Oberflächenspannungsmessung.

2) Die Atomparachore, die wir als Grundlage zur Berechnung der theoretischen Werte benutzten, sind entweder nicht genau ermittelt oder nicht genügend konstant. So berechnet Sugden⁸⁾ z. B. den Atomparachor des Schwefels aus vier schwefelhaltigen Substanzen; der höchste ermittelte Wert beträgt 50.7, der niedrigste 45.9.

3) Eine weitere Fehlerquelle ist bedingt durch die Empfindlichkeit der vorliegenden Substanzen. Selbst bei schonender Vakuumdestillation ist der Destillationsrückstand teilweise zersetzt, Schwefel krystallisiert aus, und dadurch ist die Möglichkeit einer geringfügigen Verunreinigung des Destillats mit leicht flüchtigen Zersetzungprodukten gegeben.

Durch unsere Parachormessung ist bewiesen, daß in den Alkylthiosulfiten eine echte (homöopolare) Doppelbindung nicht vorliegt. Es bleibt die Wahl zwischen der symmetrischen Formel RO.S.S.OR und einer asymmetrischen Struktur mit semipolarer Doppelbindung S:S(OR)₂. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermag in unserem Falle eine Parachormessung nicht zu entscheiden, da nach Sugden das Dekrement der semipolaren Doppelbindung nur 1.6 Einheiten beträgt. Der von A. Meuwesen⁹⁾ studierte Verlauf der alkalischen Spaltung der Thiosulfite scheint uns indessen für den asymmetrischen Bau zu sprechen.

355. W. Treibs: Die Methyl-Oxydation des Cedrens durch selenige Säure zum primären Cedrenol und zum Cedrenal (II. Mitteil. über Cedren¹⁾).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 2. September 1937.)

Das tricyclische Cedren (I) besteht aus einem bicyclischen Ringsystem A und einem weiteren Ring B, der eine Doppelbindung und, dazu benachbart, eine Methyl-Seitenkette trägt. An dieser reaktionsfähigen Gruppierung finden die charakteristischen chemischen Umwandlungen statt, während der außerordentlich beständige Formelteil A davon unberührt bleibt. Dies trifft auch für die hier beschriebenen Abwandlungen des Sesquiterpens zu. Daher erübrigert es sich, auf die neuerdings aufgestellten Hypothesen über den chemischen Bau des bicyclischen Systems²⁾ (in den Formeln mit A bezeichnet) an dieser Stelle einzugehen.

⁷⁾ A. Sippel, Ztschr. angew. Chem. **42**, 851 [1929].

⁸⁾ I. c. ⁹⁾ B. **69**, 937 [1936].

¹⁾ I. Mitteil.: W. Treibs, B. **68**, 1041 [1935].

²⁾ Short, Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 874 [1935]; R. Robinson u. J. Walker, Journ. chem. Ind. **54**, 906 [1935]; Ruzicka, Helv. chim. Acta **19**, 322 [1936].

Nach Riley³⁾ ist selenige Säure ein spezifisches Oxydationsmittel für Methylengruppen, die durch benachbarte negative Gruppen aktiviert werden. Sie muß demnach ungesättigte Kohlenwasserstoffe in α,β -unge-sättigte Alkohole und Ketone überführen. Nachdem sowohl Schwenk und Borgwardt⁴⁾, wie Dupont, Allard und Dulou⁵⁾ die Überführung von α -Pinen (II) in Verbenon (III) mittels SeO_2 mitgeteilt und damit anscheinend die Allgemeingültigkeit der „Rileyschen Regel“ bestätigt hatten, konnte W. Zacharewicz⁶⁾ Myrthenol (IV) und Myrthenal als Reaktionsprodukte der gleichen Abwandlung feststellen. Damit war der Nachweis geführt, daß auch eine Methylseitenkette durch eine anstehende Lückenbindung ebenso aktiviert werden kann wie eine benachbarte Methylengruppe. Welcher Reaktionsablauf beim Vorhandensein beider Möglichkeiten stattfindet, hängt zweifellos von sterischen Gründen ab. Die Ausbeuten an definierten Körpern sind bei der SeO_2 -Oxydation von Terpenkohlenwasserstoffen meist sehr unbefriedigend, da große Mengen polymerisierter und selenhaltiger Reaktionsprodukte entstehen.

Die Übertragung obiger Oxydationsart auf Sesquiterpene (Gurjunen, Vetiven, Calamen, Betulen) führte zu völlig verharzten, selenhaltigen Gemischen. Als einzige Ausnahme konnte bisher nur das Cedren durch selenige Säure fast quantitativ in definierte Oxydationsprodukte übergeführt werden. Natürliches Cedren enthält noch ein zweites, wenig untersuchtes Sesquiterpen. Da dessen Anwesenheit den Reaktionsablauf unübersichtlich gestaltete, wurde zunächst künstliches Cedren verwandt. Bei der Dehydratation des tertiären Alkohols Cedrol entsteht von den 3 theoretisch möglichen Isomeren überwiegend oder vielleicht sogar ausschließlich der Kohlenwasserstoff I, der durch Oxydation zur Cedren-dicarbonsäure (V) abgebaut werden kann. Entstehungsverlauf und Verhalten letzterer Säure beweisen, daß sich die Doppelbindung des Cedrens zwischen 2 Methylengruppen und in α -Stellung zu einer Methyl-Seitenkette befindet. Damit sind theoretisch 3 reaktionsfähige Moleküllstellen vorhanden, die als erste Oxydationsprodukte die 3 Alkohole VIa, VIb und VIc ergeben können. Einwirkung von CrO_3 oder Ozon⁷⁾ und katalysierte Autoxydation⁸⁾ führen ausschließlich zum Cedrenol VIa und zum zugehörigen Cedrenon VII. Erwähnenswert ist, daß das analog gebaute Terpen Limonen (VIII) sowohl durch Chromsäure⁹⁾ wie durch molekularen Sauerstoff¹⁰⁾ in normales Carveol (IX) und Carvon übergeführt wird. Die Oxydation findet also an der entgegengesetzten Seite der Doppelbindung statt wie beim Cedren.

Bei der Oxydation des Cedrens mit seleniger Säure wurde die Bildung des gleichen Cedrenols (VIa) und Cedrenons (VII) erwartet wie bei obigen Oxydationsarten. Statt dessen wurden in guter Ausbeute 2 charakteristische Isomere $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (X) und $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (XI) erhalten. Wird heißes Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel verwandt, so entsteht überwiegend der Essigsäure-ester des Alkohols X, während Einwirkung in heißer alkoholischer Lösung je nach der angewandten SeO_2 -Menge zu einem wechselnden

³⁾ C. 1932 II, 1156; 1933 II, 2528. ⁴⁾ B. 65, 1601 [1932].

⁵⁾ C. 1933 II, 2528. ⁶⁾ C. 1936 II, 2384.

⁷⁾ Semmler, B. 40, 352 [1907]; 45, 355 [1912].

⁸⁾ Blumann, B. 62, 1697 [1929]; 64, 1540 [1931].

⁹⁾ W. Treibs u. H. Schmidt, B. 61, 459 [1928].

¹⁰⁾ Blumann u. Zeitschel, B. 47, 2623 [1914].

Gemisch beider Oxydationsstufen und zum reinen $C_{15}H_{22}O$ führt. Der Alkohol X ist im Gegensatz zum gut krystallisierten Cedrenol VIa bei Zimmer-temperatur zähflüssig. Durch heißes Essigsäureanhydrid wird er in einen krystallisierten Essigsäure-ester übergeführt, wogegen das Cedrenol VIa durch die gleiche Behandlung zu einem Kohlenwasserstoff, dem Cedrenen, dehydratisiert wird. Während letzterer Alkohol mit Phthalsäure-anhydrid nicht reagiert, bildet X bereits unter milden Bedingungen einen gut krystallisierten sauren Phthalsäure-ester, der vorteilhaft zu seiner Reindarstellung dient. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß das Iso-cedrenol X ein primärer Alkohol ist, daß ihm also die Formel VIc zukommt. Sein Verhalten bei der Chromsäure-Oxydation bestätigt diese Vermutung.

Durch 1 Äquivalent CrO_3 wird das Iso-cedrenol (X) in einen Aldehyd, das Cedrenal $C_{15}H_{22}O$ übergeführt, das sich als identisch mit dem zweiten Reaktionsprodukt XI der SeO_2 -Oxydation des Cedrens erwies. Das Semicarbazon des Aldehyds fällt fast augenblicklich beim Zusammenbringen der Komponenten aus und ist äußerst schwer löslich. Trotzdem ein Mono-, kein Semicarbazido-semicarbazon vorliegt, gelang die Regeneration des Cedrenals daraus bisher nicht. Das entsprechende Derivat des isomeren Cedrenons VII bildet sich langsam, ist viel leichter löslich und läßt sich leicht wieder in die Komponenten spalten. Das Cedrenal, als α, β -ungesättigter Aldehyd, wird durch H_2O_2 in Gegenwart alkoholischer Lauge ähnlich verändert wie die nahestehenden α, β -ungesättigten Ketone¹¹⁾. Starke Einwirkung führt es quantitativ in ein Gemisch von Carbonsäuren über, das je nach dem Wassergehalt der Reaktionsmischung wechselnde Mengen methoxylhaltiger Anteile enthält. An das zunächst entstehende Aldehydo-oxyd XII wird also je nach den Reaktionsbedingungen Wasser oder Alkohol angelagert, worauf das Alkali hydrolytische Aufspaltung des Sechsringes bewirkt. Im Gegensatz hierzu wird das isomere Cedrenon VII, ein α, β -ungesättigtes Keton, merkwürdigerweise durch diese Reaktionsmischung nicht angegriffen.

Das Cedrenal (XI) wird durch ein Äquivalent CrO_3 in eine krystallisierte Monocarbonsäure $C_{15}H_{22}O_2$, die Cedren-carbonsäure (XIII), übergeführt. Diese ungesättigte Säure reagiert nicht mit Brom, sondern wird dadurch in ein höherschmelzendes Isomeres umgelagert. Dieses Verhalten dürfte durch *cis-trans*-Isomerie zu erklären sein, da die Carboxylgruppe einer cyclischen Doppelbindung ansteht.

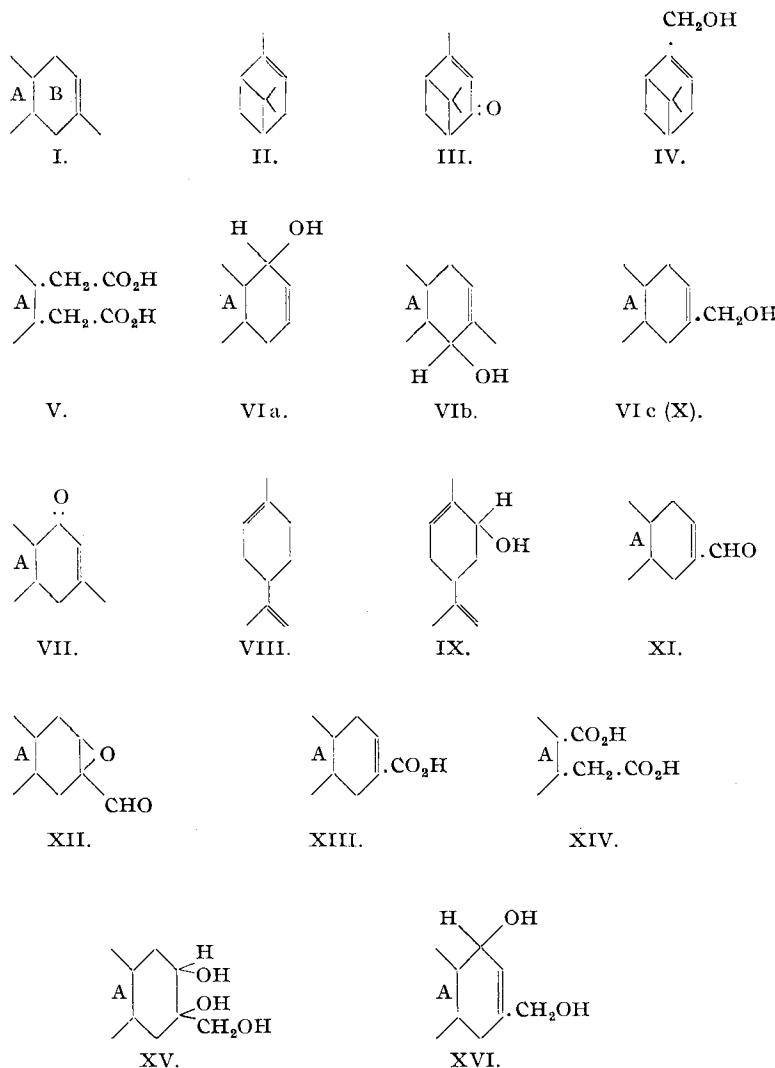
Beim starken oxydativen Abbau des primären Cedrenols X, zuerst mit Permanganat, darnach mit heißer Salpetersäure, wurde als Endprodukt die Cedren-dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (V) erwartet, die bei analoger Behandlung aus Cedren erhalten wird. Statt ihrer entstand die gleiche krystallisierte Norcedren-dicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (XIV), die Ruzicka und van Melsen¹²⁾ durch Ozonisation des Cedrenons (VII) über die Norcedrenketosäure erhielten. Das $KMnO_4$ greift also in diesem Fall nicht an der Doppelbindung, sondern an der anstehenden reaktionsfähigen Methylengruppe an. Als erstes Oxydationsprodukt entsteht nicht das Glycerin XV, sondern das ungesättigte Glycol XVI. Über die Oxydation reaktionsfähiger Methylengruppen durch Permanganat ist anscheinend bisher noch nicht berichtet worden, obgleich es sich hier keineswegs um einen vereinzelten Fall handelt. Einige Sesquiterpene werden durch $KMnO_4$ in Acetonlösung

¹¹⁾ vergl. z. B. W. Treibs, B. 65, 1314 [1932].

¹²⁾ A. 471, 40 [1929].

bedeutend leichter zu α,β -ungesättigten Alkoholen oxydiert als durch die bisher üblichen Mittel: CrO_3 , O_3 , SeO_2 und molekularen Sauerstoff. Aus der Norcedren-dicarbonsäure erhielt Ruzicka mittels heißen, schwefelsäure-haltigen Alkohols nur den sauren Ester, während der neutrale Ester aus dem Silbersalz und Alkyhalogenid gewonnen wurde. Doch können auch beide Carboxylgruppen der Säure durch ersteres Verfahren verestert werden, wenn man wasserfreien Alkohol und 100-proz. Schwefelsäure verwendet.

Natürliches Cedren konnte durch selenige Säure auf die gleiche Weise in primäres Cedrol und in Cedrenal übergeführt werden. Die Ausbeuten waren naturgemäß geringer, da durch das beigemischte Sesquiterpen stärkere Verharzung und Bildung selenhaltiger Reaktionsprodukte verursacht wurde.



Beschreibung der Versuche.

Das künstliche Cedren wurde durch möglichst kurze Einwirkung heißer 95-proz. Ameisensäure auf reines Cedrol dargestellt. Lange Einwirkung hat, wohl infolge Cyclisierung, verschlechterte Ausbeute an Oxydationsprodukten zur Folge.

Primäres Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$ (X).

In ein auf dem Wasserbade erhitztes oder siedendes Gemisch von je 100 g Cedren und 100 g Essigsäureanhydrid werden sehr langsam 30 g (1 Äquiv.) feingepulverte selenige Säure eingetragen. Die Selenabscheidung ist jeweils rasch beendet. Schnelle Zugabe führt zu viel Cedrenal. Das abgesaugte Reaktionsgemisch wird durch Wasserdampfdestillation von Essigsäure befreit und mit verd. Lauge und Wasser ausgeschüttelt. Durch Destillation bei 25 mm wird neben 25 g unverändertem Cedren und wenig Harz eine gelbliche, leicht bewegliche Hauptfraktion erhalten, die bei 165—175° übergeht.

d_{15} 1.032; α_D — 70°; n_D 1.512.

2.05 g werden mit 10 ccm *n*-alkohol. KOH 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und mit 3.7 ccm *n*-Schwefelsäure zurücktitriert (Phenolphthalein). Verbrauch: 6.3 ccm *n*-KOH.

$C_{17}H_{26}O_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 262. Scheinbares Äquiv.-Gew. Gef. 325.

Nach Verseifen der Fraktion, die also 80% Essigsäure-ester des *prim.* Cedrenols enthält, durch die berechnete Menge heißer alkohol. Lauge, wird der freie Alkohol in Benzol-Lösung mit Phthalsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Phthalestersäure wird auf die übliche Art durch Ausschütteln mit Sodalösung gewonnen. Die freie Säure schmilzt nach dem Umlösen aus heißem Petroläther unscharf bei 95°. Durch Verseifen mit heißer alkohol. Lauge wird das primäre Cedrenol in Freiheit gesetzt: zähe, farblose, schwach riechende Flüssigkeit, die bei 165°/20 mm konstant übergeht.

d_{15} 1.032; α_D — 76.5°; n_D 1.517.

2.746 mg Sbst.: 8.23 mg CO_2 , 2.68 mg H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.7, H 10.9.

Der Essigsäure-ester des Alkohols bildet Krystalle, die bei 30° schmelzen und bei 174°/20 mm sieden.

0.450 g Ester wurden mit 10 ccm *n*-alkohol. KOH 1 Stde. erhitzt und mit 6.05 ccm n - SO_4H_2 zurücktitriert (Phenolphthalein). Verbrauch 3.95 ccm *n*-KOH.

$C_{17}H_{26}O_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 262, gef. 264.

Vom beigemischten Cedrenal kann das Rohcedrenol auch durch Behandlung mit überschüss. H_2O_2 bei Anwesenheit alkohol. Lauge befreit werden (s. unten).

Beim Erhitzen der Lösung des *prim.* Cedrenols mit 95-proz. Ameisensäure scheidet sich fast augenblicklich ein gesättigter, wahrscheinlich tetracyclischer, isomerer Alkohol aus, der bei 160°/20 mm siedet: d_{15} 1.035; α_D — 58°; n_D 1.505. Er lässt sich leicht verestern und geht bei Oxydation mit 1 Äquiv. Chromsäure zunächst in einen Aldehyd über, dessen Semicarbazone, im Gegensatz zum Derivat des isomeren Cedrenals, sehr leicht löslich ist, und der bei stärkerer Oxydation (2 Äquiv.) in eine schlecht krystallisierende Monocarbonsäure übergeht. Er wurde nicht weiter untersucht.

Cedrenal, $C_{15}H_{22}O_2$ (XI).

A) Darstellung unmittelbar aus Cedren: Die SeO_2 -Oxydation kann bei vorsichtiger Ausführung ohne Verdünnungsmittel vorgenommen werden, doch werden in Lösung bessere Ausbeuten erzielt. Als Verdünnungsmittel können alle Lösungsmittel, die gegen SeO_2 beständig sind, verwandt werden, z. B. Alkohole und Essigester. In siedendem Methanol und Äthylalkohol dauert die Umsetzung viele Stunden. Höhersiedende Alkohole kürzen die Reaktionszeit ab. Werden 100 g Cedren mit einer Lösung von 55 g (2 Äquiv.) SeO_2 in 400 ccm *n*-Butylalkohol zum Sieden erhitzt, so ist die Ausscheidung von Selen nach 2 Stdn. beendet. Das Cedrenal siedet nach Abdestillieren des Alkohols konstant bei $163^0/20$ mm.

B) Durch Oxydation des *prim.* Cedrenols: Zu einer Lösung von 20 g Alkohol in 80 ccm Eisessig wird langsam unter Kühlung eine Mischung von 14 g CrO_3 (1 Äquiv.), 10 ccm Wasser und 25 ccm Eisessig hinzugefügt. Die Umsetzung ist schnell beendet.

Das Cedrenal ist eine leicht bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, die konstant bei $163^0/20$ mm siedet.

d_{20} 1.011; n_D 1.519; α_D —56°.

2.843 mg Sbst.: 8.65 mg CO_2 , 2.63 mg H_2O .

$C_{15}H_{22}O$. Ber. C 82.6, H 10.1. Gef. C 82.8, H 10.35.

Das Semicarbazon fällt beim Zusatz von Semicarbazidlösung zur alkohol. Lösung des Aldehyds sofort in glänzenden, äußerst schwer löslichen Krystallen aus, die bei 248^0 (unt. Zers.) schmelzen.

2.535 mg Sbst.: 0.340 ccm N (21^0 , 741 mm).

$C_{16}H_{28}ON_3$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.2.

Oxydation des Cedrenals mit H_2O_2 : 20 g Cedrenal in 100 ccm Methanol wurden abwechselnd portionsweise mit insgesamt 40 ccm 30-proz. H_2O_2 und 50 ccm einer 20-proz. methylalkohol. Iauge versetzt, wobei starke Erwärmung stattfand. Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der völlig laugelösliche Methanolrückstand angesäuert. Die ausgeätherten Säuren (18 g) ließen sich mittels heißen schwefelsäurehaltigen Methanols quantitativ verestern. Das Estergemisch siedete bei $170—180^0/20$ mm.

d_{20} 1.079; n_D 1.5006; α_D —34°.

0.130 g Sbst.: 0.162 g AgJ. Gef. OCH_3 16.45.

Bei langem Stehenlassen schied das Estergemisch sehr große Rhomben aus, die nach Umlöstalisieren aus heißem Benzol bei $111—112^0$ schmolzen.

2.818 mg Sbst.: 7.06 mg CO_2 , 2.43 mg H_2O . — 0.130 g Sbst.: 0.206 g AgJ.

$C_{17}H_{30}O_4(2OCH_3)$. Ber. C 68.5, H 9.5, OCH_3 20.8. Gef. C 68.4, H 9.6, OCH_3 20.92.

Die durch Verseifen gewonnene freie Säure $C_{16}H_{28}O_4$ schmilzt unter Gasentwicklung bei 158^0 .

0.129 g Sbst.: 0.107 g AgJ.

$C_{16}H_{28}O_4$. Ber. OCH_3 10.9. Gef. OCH_3 10.95.

Die Säure $C_{16}H_{28}O_4$ ist durch Anlagerung von 1 Mol. CH_3OH und 1 Mol. H_2O an das Cedrenal-oxyd $C_{15}H_{22}O_2$ entstanden.

Cedren-carbonsäure, $C_{15}H_{22}O_2$ (XIII).

75 g *prim.* Cedrenol wurden in 250 ccm Eisessig langsam unter anfänglicher Kühlung mit einer Mischung von 50 g CrO_3 (2 Äquiv. Sauerstoff), 40 ccm Wasser und 50 g Eisessig versetzt. Der nach Abdestillieren der Essig-

säure mittels Wasserdampfs verbliebene zähe grüne Rückstand wurde mit wässr. Lauge zum Sieden erhitzt und nach Erkalten ausgeäthert. Das abgesaugte Chromhydroxyd wurde wiederholt gewaschen. Bei Laugeüberschüß schied sich das zähe Kaliumsalz der Cedrenencarbonsäure aus dem farblosen Filtrat ab. Es ist nicht zu vermeiden, daß die CrO_3 nebenbei an der reaktionsfähigen Methylengruppe angreift, so daß die Oxydation über die Stufe der Cedrenencarbonsäure hinausgeht, während ein Teil des Cedrenols nur bis zum Cedrenal oxydiert wird. Die freie Säure schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 122° .

2.792 mg Sbst.: 7.82 mg CO_2 , 2.41 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 76.9, H 9.4. Gef. C 76.5, H 9.6.

Der Methylester wird durch Einwirkung heißen, schwefelsäurehaltigen Methanols erhalten und siedet bei $167-169^\circ/20 \text{ mm}$; $d_{20} 1.049$; $\alpha_D -71^\circ$; $n_D 1.503$. Bei Behandeln der Säure in CHCl_3 -Lösung mit Brom wird nach Abdunsten des Lösungsmittels und Umlösen aus warmem Alkohol eine in rechteckigen Blättchen kristallisierende isomere Säure erhalten, die bei $149-150^\circ$ schmilzt.

2.82 mg Sbst.: 7.91 mg CO_2 , 2.44 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 76.9, H 9.11. Gef. C 76.4, H 9.4.

Abbau des primären Cedrenols zur Norcedren-dicarbonsäure (XIV).

Eine Mischung von 100 g *prim.* Cedrenol mit 400 ccm Aceton und 100 ccm Wasser wurde langsam mit 330 g feingepulvertem KMnO_4 (entspr. 7 Äquiv.) versetzt, wonach kaum mehr Oxydation erfolgte. Aus der wie üblich aufgearbeiteten Reaktionslösung wurden 10 g neutrales Produkt und 95 g Säuren erhalten. Letztere wurden solange mit siedender Salpetersäure ($d 1.3$) behandelt, bis sie völlig fest geworden waren. Die aus heißer Ameisensäure umkristallisierte Norcedren-dicarbonsäure zeigte den Schmp. 209° und siedete unter Atmosphärendruck bei 330° ohne Zersetzung. Sie ist gegen chemische Angriffe außerordentlich beständig.

2.821 mg Sbst.: 6.74 mg CO_2 , 2.16 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 65.0, H 8.3. Gef. C 65.2, H 8.5.

Ein saurer Ester, der nach Umkristallisieren aus Petroläther bei $97-98^\circ$ schmilzt, wird durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Säure mit 4 Tln. Methanol und 1 Tl. gewöhnlicher konz. Schwefelsäure erhalten. Durch 3-stdg. Einwirkung heißer $n/10$ -KOH auf den neutralen Ester entsteht ein isomerer saurer Ester, der sich aus Petroläther in Krystallbüscheln ausscheidet und bei 124° schmilzt. Der neutrale Ester der Norcedren-dicarbonsäure kann durch 5-stdg. Behandlung mit 4 Tln. wasserfreiem Methanol und einem Tl. 100-proz. Schwefelsäure erhalten werden und siedet bei $173^\circ/20 \text{ mm}$.

$d_{20} 1.079$; $\alpha_D -38.8^\circ$; $n_D 1.458$.

0.134 g Sbst.: 0.230 g AgJ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4(2\text{OCH}_3)$. Ber. $\text{OCH}_3 23.1$. Gef. $\text{OCH}_3 22.7$.

Eine Estergruppe des Esters ist, wie auch Ruzicka angibt, äußerst beständig gegen verseifenden Angriff.