

10. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

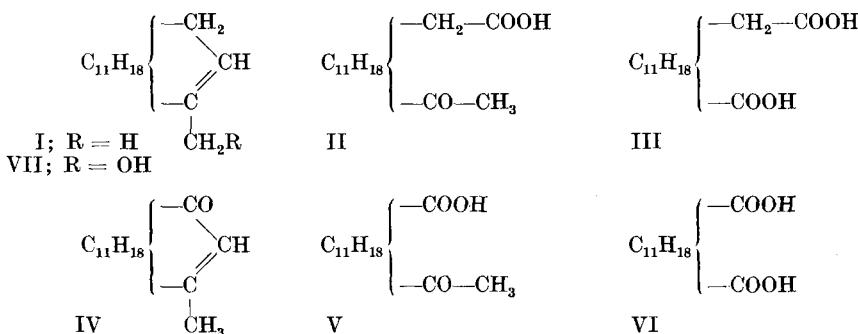
(51. Mitteilung)¹⁾

Über die Konstitution des Cedrenens

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und G. W. Kusserow.

(25. XII. 41.)

Für das tricyclische Sesquiterpen Cedren kann auf Grund früherer Untersuchungen²⁾ die teilweise aufgelöste Formel I als absolut gesichert gelten. Diese stützt sich einerseits auf die Überführung des Cedrens in Cedren-ketosäure II und Cedren-dicarbonsäure III, anderseits auf die Oxydation des Cedrens zu dem α, β -ungesättigten Keton Cedrenon IV, das weiter zur Nor-cedren-keto-säure V und zur Nor-cedren-dicarbonsäure VI abgebaut werden kann.



In diese Formulierungen fügt sich auch die Beobachtung ein, dass Cedren bei der Oxydation mit feuchtem Sauerstoff einen sekundären Alkohol, das Cedrenol, vom Smp. 104° liefert³⁾, der durch Oxydation mit Chromsäure in Cedrenon IV⁴⁾ übergeführt wird. Die neuerdings untersuchte Einwirkung von Selendioxyd auf Cedren⁵⁾, welche zum primären Cedrenol VII und dem entsprechenden Aldehyd führte, vervollständigt dieses Bild.

1) 50. Mitt. Helv. **24**, 283 E (1941).

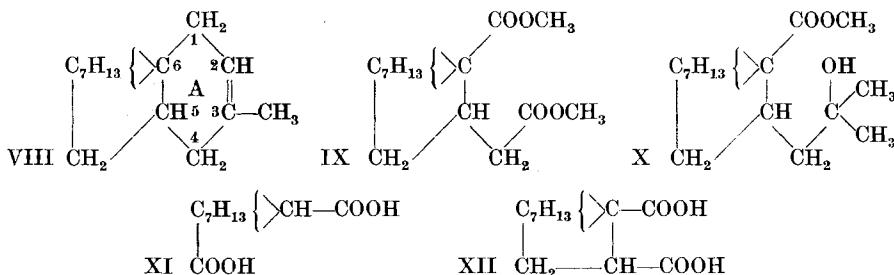
2) Vgl. Ruzicka und van Melsen, A. **471**, 40 (1929). Daselbst findet sich auch eine Zusammenstellung älterer Literaturangaben.

3) Blumann, Hellriegel und Schulz, B. **62**, 1697 (1929).

4) Das Keton $C_{15}H_{22}O$ wurde früher als Cedron bezeichnet, da Rousset (Bl. [3] **17**, 485 (1897)) dem aus Cedren mit Chromsäure entstehenden Keton die Formel $C_{15}H_{24}O$ zugeschrieben hatte. Semmler und Hoffmann (B. **40**, 3525 (1907)) haben später zwar die Bruttoformel richtig gestellt, aber den Namen Cedron beibehalten. Die Bezeichnung Cedrenon, der wir uns anschliessen wollen, ist von Blumann (B. **64**, 1540 (1931)) vorgeschlagen worden.

5) Treibs, B. **70**, 2060 (1937).

Auf Grund des weiteren oxydativen Abbaus haben Ruzicka und van Melsen¹⁾ die Formel des Cedrens versuchsweise im Sinne von VIII noch weitergehend aufgelöst. Nor-cedren-dicarbonester, welchem demnach die Formel IX zukommen würde, lässt sich nämlich mit Methylmagnesiumjodid leicht in ein Ester-carbinol X überführen, dessen Oxydation mit Chromsäure eine Ester-säure der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_4$ gibt. Der dazu gehörigen Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, die als Cedro-camphersäure bezeichnet wurde, käme dann die Formel XI zu.



Diese Formulierungen²⁾ beruhen auf der Voraussetzung, dass der mit A bezeichnete Ring des Cedrens ein Sechsring sei. Zu ihrer Sicherstellung wäre deshalb ein Beweis für die Annahme der Sechsgliedrigkeit des Ringes A, z. B. die Gewinnung einer Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_4$ XII, äußerst wertvoll. Eine solche Dicarbonsäure müsste sich durch Oxydation eines aus Cedren zu bereitenden Kohlenwasserstoffes der Formel XIII leicht gewinnen lassen.

Wir haben bereits früher versucht, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Cedren-bromid zu einem doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoff der Cedren-Reihe zu gelangen³⁾. Eine quantitative Entbromung des Bromids durch Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd liess sich jedoch nicht erzielen. Kurz darauf wurde von *Blumann* und *Schulz*⁴⁾ ein Kohlenwasserstoff der gesuchten Zusammensetzung, das Cedrenen $C_{15}H_{22}$, durch Abspaltung von Wasser aus dem Cedrenol vom Smp. 104° erhalten. Die Genannten haben bereits festgestellt, dass bei dieser Wasserabspaltung keine Umlagerung des Cedren-Skelettes erfolgt. Die Hydrierung des Cedrenens mit Natrium und Alkohol führt nämlich wieder zum ursprünglichen Cedren zurück. Dadurch ist anderseits auch bewiesen, dass die beiden Doppelbindungen des Cedrenens sich in konjugierter Lage befinden, da bekanntlich die Hydrierung einer Doppelbindung nach diesem Verfahren nur bei Vorliegen von Konjugation gelingt. Ausgehend

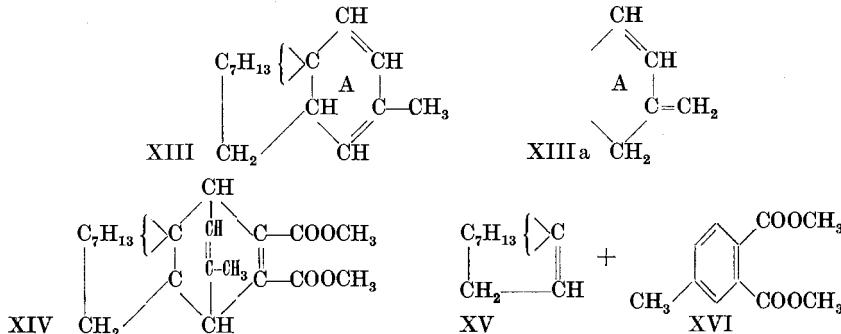
¹⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 49 (1929).

²⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 47 (1929).

³⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 42 (1929).

⁴⁾ Vgl. B. 64, 1541 (1931).

von Formel VIII für Cedren müssten dem Cedrenen die Formeln XIII resp. XIIIa zukommen, die beide bereits von *Blumann*¹⁾ in Betracht gezogen wurden. Neben anderen Gründen kann für letztere Formeln die erwähnte Tatsache angeführt werden, dass bei der Hydrierung des Cedrenens Cedren VIII zurückgebildet wird. Nach einem von



Alder und *Rickert*²⁾ erstmals genauer untersuchten Reaktionsschema sollte es möglich sein, an ein Cedrenen der Formel XIII Acetylenedicarbonester zum Addukt XIV anzulagern und dieses Addukt nach dem Schema XIV → XV und XVI wieder thermisch zu zerlegen. Als Endprodukte dieser Umsetzungen könnten also aus Cedrenen ein bicyclisches Terpen XV und Methyl-phtalsäure-dimethylester XVI erhalten werden.

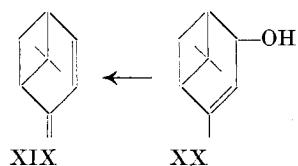
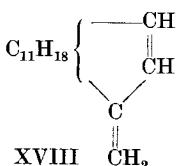
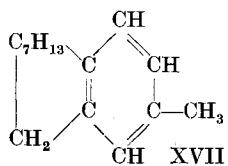
Um diese Gedankengänge zu prüfen, haben wir das Cedrenen von *Blumann* und Mitarbeitern erneut hergestellt. Das sekundäre Cedrenol vom Smp. 103,5—104° liess sich nach den Angaben dieser Autoren, sowohl aus natürlichem als auch aus künstlichem Cedrenen³⁾ leicht erhalten. Die Ausbeuten an reinem krystallisiertem Cedrenol liessen allerdings etwas zu wünschen übrig und betragen bestenfalls etwa 10 %. Die Wasserabspaltung zum Cedrenen verlief dagegen fast quantitativ. Die physikalischen Konstanten dieses Kohlenwasserstoffs entsprachen weitgehend den früheren Angaben; die Molekularrefraktion weist eine erhebliche Exaltation auf. Um das Vorliegen eines Systems konjugierter Doppelbindungen noch weiter zu sichern, haben wir ein U.V.-Absorptionsspektrum unseres Präparates aufgenommen. Wie erwartet, zeigt das Cedrenen ein hohes Absorptionsmaximum bei 242 m μ ($\log \epsilon = 4,2$). Zur weiteren Charakterisierung wurde ferner das bekannte Dibromid des Cedrenens hergestellt⁴⁾. Nahm man dabei die Bromierung unter Kohlendioxyd vor, so war die Ausbeute an festem Dibromid vom Smp. 91° praktisch quantitativ. Man darf daraus wohl den Schluss ziehen, dass das Cedrenen in bezug auf die Lage der Doppelbindungen sehr einheitlich ist.

¹⁾ Vgl. B. **64**, 1541 (1931). ²⁾ B. **70**, 1364 (1937); A. **524**, 180 (1936).

³⁾ Als künstliches Cedren soll nach *Semmler* ein aus Cedrol vom Smp. 86° gewonnenes Cedren-Präparat bezeichnet werden. ⁴⁾ *Blumann* und *Schulz*, B. **64**, 1542 (1931).

Vorversuche zur Umsetzung des Cedrenens mit Maleinsäure-anhydrid verliefen sehr unbefriedigend. Unter milden Bedingungen treten die beiden Komponenten nicht in Reaktion, während bei höherer Temperatur fast nur unlösliche, schwach sauerstoffhaltige Produkte entstanden, die offenbar als Heteropolymerisate anzusprechen sind. Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Umsetzung des Cedrenens mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, die durch Erhitzen im Einschlussrohr auf 180° durchgeführt wurde, neben etwa 25 % an Polymeren in ungefähr 35-proz. Ausbeute ein Addukt normaler Zusammensetzung. Dieses konnte durch Destillation und anschliessend durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt werden und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 132—132,5° und eine spez. Drehung $[\alpha]_D = +83^\circ$; seine Zusammensetzung entspricht der erwarteten Formel $C_{21}H_{28}O_4$. Bei der Verseifung wurde in vielleicht nicht ganz reiner Form eine Dicarbonsäure $C_{19}H_{24}O_4$ vom Smp. 230° erhalten. Die Hydrierung des ursprünglichen Adduktes verlief zwar sehr schleppend, führte aber schliesslich unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff zu einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{21}H_{32}O_4$ vom Smp. 123,5—125°, die gegen Tetranitromethan vollständig gesättigt war und in Methanol eine Drehung von +62° aufwies. Obwohl demnach die Verbindung vom Smp. 132° sehr wohl ein in normaler Reaktion gebildetes Addukt sein könnte, liess sie sich thermisch nicht zerlegen. Das Addukt erleidet selbst beim Erhitzen unter Atmosphärendruck keine Spaltung, sondern destilliert praktisch unzersetzt. Wenn auch diese Tatsache nicht für die Konstitution XIII des Cedrenens spricht, so konnten daraus noch keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden, da bis jetzt nur wenige Beispiele ähnlicher Art untersucht worden sind.

Wir haben daraufhin das Cedrenen-dibromid etwas näher untersucht. Nach Blumann¹⁾ verbraucht diese Verbindung bereits beim Stehen in der Kälte mit alkoholischer Lauge beträchtliche Mengen Alkali, während bei 1-stündigem Kochen mehr als 80 % der berechneten Menge Lauge neutralisiert werden. Es war denkbar, dass dabei unter Bromwasserstoff-Abspaltung ein dreifach ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$ entstehen könnte. Auf der Basis von Formel XIII für Cedrenen, käme für ein solches Reaktionsprodukt wohl in erster Linie die Formel XVII mit einem Benzolring in Frage, dessen weiterer Abbau zu interessanten Ergebnissen führen müsste.

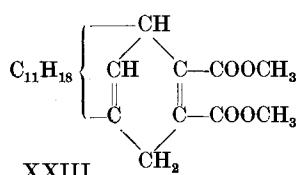
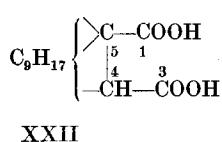
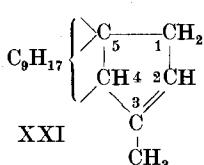


¹⁾ B. 64, 1543 (1931).

Auch diese Arbeitsrichtung führte zu keinem Erfolg. Milde Behandlung des Cedrenen-dibromids mit methanolischer Kalilauge lieferte eine krystallisierte Verbindung vom Smp. 150°, die aber noch ein Atom Brom enthielt. Ihrer Zusammensetzung $C_{16}H_{25}OBr$ gemäss ist sie durch Austausch eines Bromatoms gegen Methoxyl entstanden. Eine vollständige Entbromung des Cedrenen-dibromids liess sich auch unter sehr energischen Bedingungen nicht erzielen. Die Reaktionsprodukte waren stets uneinheitlich siedende, halogenhaltige Öle. Dieses Ergebnis könnte bei einer Sechsring-Struktur des Ringes A erklärt werden, wenn das Kohlenstoffatom 6¹⁾ (Formel XIII) quaternärer Natur wäre. Eine zwingende Schlussfolgerung auf die Anzahl der Glieder von Ring A liess sich aber aus diesen negativ verlaufenen Versuchen nicht ziehen.

In der Hoffnung, durch Abbau des Cedrenens zu der bereits erwähnten Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_4$ XII, einer Bis-nor-cedren-dicarbonsäure zu gelangen, unterwarfen wir Cedrenen einer Oxydation mit Kaliumpermanganat. Wir erhielten dabei aber die Nor-cedren-dicarbonsäure, die durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sicher identifiziert werden konnte. Dem Cedrenen muss also die Formel XIIIa, bzw. die weniger weit aufgelöste XVIII zukommen. Ein Einblick in die Natur des Kohlenstoffatoms 4 (Formel VIII) liess sich also durch die Untersuchung des Cedrenens nicht gewinnen.

Die Anwesenheit einer semicyclischen Methylengruppe im Cedrenen ist schon von Blumann²⁾ in Betracht gezogen worden. Er weist auf manche Parallelen hin, die zwischen dem Übergang von Cedrenol in Cedrenen und demjenigen von Verbenol XX in Verbenen XIX bestehen. Bei letzterem ist die Ausbildung einer semicyclischen Doppelbindung verständlich, da nach der Bredt'schen Regel eine andere Lagerung der Doppelbindung unwahrscheinlich ist. Ähnliche Gründe könnten auch für den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem sekundären Cedrenol (Smp. 104°) verantwortlich sein, wonach das Kohlenstoffatom 4 einer Ringverknüpfungsstelle angehören würde. Wir haben deshalb die Formel XXI mit Ring A als Fünfring für Cedren in Betracht gezogen.



1) Vgl. wegen der Numerierung Formel VIII.

2) B. 64, 1541 (1931).

Das C-Atom 4 erscheint nun nicht mehr als Ring-Methylen wie in VIII, sondern bildet mit C 5 zusammen die Verknüpfung des Ringes A mit dem noch unbekannten bicyclischen System. Eine solche Formulierung des Cedrens steht mit keiner der gesicherten Tatsachen in Widerspruch, gibt vielmehr für manche Resultate eine bessere Deutung als die anderen diskutierten Formeln.

In dieser Beziehung ist z. B. die Oxydation des Cedrens mit Selendioxyd zu erwähnen, welche von Treibs¹⁾ näher untersucht wurde. Bei der Oxydation von Menthen-(1) und Menthen-(3)²⁾ mit diesem Reagens werden bekanntlich Carvotanaceton resp. Menthen-(3)-on-(5) gebildet, d. h. die Oxydation greift am Methylen neben der Methylgruppe bzw. der Isopropylgruppe ein. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, dass nach Formel VIII für Cedren in erster Linie das Kohlenstoffatom 4 in Mitleidenschaft gezogen würde. Die Oxydation des Cedrens mit Selendioxyd führt aber im Gegensatz dazu durch Angriff an der Methylgruppe zum primären Cedrenol VII und stellt sich damit in Parallele zur Oxydation des Pinens, die nach Dupont³⁾ und Mitarbeitern im wesentlichen Myrthenol gibt.

Auch die Tatsache, dass Cedren-dicarbonsäure III sich nicht zu einem Keton cyclisieren lässt, spricht für die Fünfgliedrigkeit des Ringes A. Über eine Reihe negativer Ergebnisse in dieser Richtung ist bereits früher⁴⁾ berichtet worden. Wir haben die Cyclisierungsversuche neuerdings wieder aufgenommen, konnten jedoch keine Ketonbildung beobachten. Bei der Behandlung der Cedren-dicarbonsäure mit Essigsäure-anhydrid entsteht primär ein offenbar polymeres Anhydrid, aus welchem im Hochvakuum sehr langsam und in geringer Menge eine vielleicht nicht ganz einheitliche Verbindung heraussublimiert werden konnte, die auf Cedren-dicarbonsäure-anhydrid stimmende Analysen-Werte gab. Im Gegensatz dazu gibt Nor-cedren-dicarbonsäure VI bei der analogen Behandlung in guter Ausbeute ein krystallisiertes Anhydrid, dessen Verseifung wieder zur ursprünglichen Säure zurückführt. Nor-cedren-dicarbonsäure verhält sich auch in anderer Beziehung wie eine substituierte Bernsteinsäure und gibt beispielsweise eine deutliche Fichtenspahn-Reaktion.

Auf Grund von Formel XXI für Cedren müsste der Nor-cedren-dicarbonsäure die Konstitution XXII zukommen. C 5 könnte quaternär sein, da die daran stehende Carboxylgruppe sehr schwer verseifbar ist. Die Anwesenheit eines Wasserstoffatoms an C 4 kann aus der Überführung von Nor-cedren-dicarbonsäure in Brom-nor-cedren-dicarbonsäure geschlossen werden. Diese letztere zeigt gegen

¹⁾ B. **70**, 2060 (1937).

²⁾ Borgwardt und Schwenk, Am. Soc. **56**, 1185 (1934).

³⁾ Dupont, Allard und Dulou, Bl. [4] **53**, 599 (1933); Dupont, Zacharewicz und Dulou, C. r. **198**, 1699 (1934).

⁴⁾ Ruzicka und van Melsen, A. **471**, 54 (1929).

verdünnte Alkalien ein recht merkwürdiges Verhalten; schon bei milder Behandlung wird nicht nur ein Mol Bromwasserstoff abgespalten, sondern gleichzeitig tritt auch eine Decarboxylierung ein¹⁾. Während ein solches Verhalten auf Grund von Formel IX für Nor-cedren-dicarbonsäure nur schwierig zu verstehen ist, steht es mit XXII in besserem Einklang. So geht beispielsweise die α -Methyl- α -brom-bernsteinsäure nach *Fittig* und *Landolt*²⁾ unter ähnlich milden Bedingungen in α -Methyl-acrylsäure über. Die Entstehung der Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ aus Brom-nor-cedren-dicarbonsäure wäre demnach wohl so zu deuten, dass das in β -Stellung zum Bromatom stehende tertiäre Carboxyl (Kohlenstoffatom 1, Formel XXII) abgespalten wird. Mit der näheren Untersuchung des Reaktionsverlaufs sind wir zur Zeit noch beschäftigt. Auch der Abbau des aus Nor-cedren-dicarbonester leicht erhältlichen Dimethylester-carbinols mit Chromsäure zu einer um mehrere Kohlenstoffatome ärmeren Dicarbonsäure³⁾ lässt sich anhand der Formel XXII für Nor-cedren-dicarbonsäure gut verstehen. Auf Grund der früher angenommenen Formel X wäre bei diesem in neuerer Zeit insbesondere in der Sterinreihe häufig durchgeführten Abbauverfahren wohl die Entstehung einer Dicarbonsäure C_{12} der Formel XII zu erwarten gewesen.

Von Formel XVIII des Cedrenens würde sich in normaler Reaktion ein Addukt mit Acetylen-dicarbonester der Konstitution XXIII ableiten. Die Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung scheint aus sterischen Gründen fraglich. Es ist jedoch wohl möglich, dass das in dieser Arbeit beschriebene Addukt vom Smp. 132° seine Entstehung einer Umlagerung verdankt. In der Tat bildet es sich nur bei energischen Bedingungen und in schlechter Ausbeute. Sichere Rückschlüsse auf seine Konstitution sind aus dem vorliegenden Material nicht zu ziehen und einen stichhaltigen Beweis gegen die neue vorgeschlagene Formulierung des Cedrenens XVIII möchten wir in seiner Entstehung nicht sehen. Eine eingehendere Untersuchung des Adduktes schien uns im Zusammenhang mit dem Problem der Konstitutionsaufklärung des Cedrens nicht lohnend.

Es liessen sich also wohl manche Anhaltspunkte, aber bis jetzt noch keine ganz sicheren Beweise für die Richtigkeit der Formel XXI für Cedren gewinnen. Da über das an Ring A angeschlossene bicyclische System wenig Sicheres bekannt ist, so wollen wir auf eine weitere Auflösung der Cedrenformel vorläufig verzichten. Unter Zuhilfenahme der Isoprenregel und der teilweise noch recht unsicheren Ergebnisse des energischen oxydativen Abbaus von *Treibs*⁴⁾ lassen sich vorläufig noch keine definitiven Schlussfolgerungen ziehen.

¹⁾ Ruzicka und van Melsen, A. **471**, 50 (1929).

²⁾ A. **188**, 80 (1877).

³⁾ Ruzicka und van Melsen, A. **471**, 46 (1929).

⁴⁾ B. **68**, 1041 (1935).

Experimenteller Teil¹⁾.

Cedrenol aus Cedren.

Für die Herstellung des Cedrenols wurde sowohl Cedren aus Cedernholzöl verwendet als auch Cedren, das durch Wasserabspaltung aus krystallisiertem Cedrol (Smp. 82°) mit Ameisensäure gewonnen war. Mit letzterem Präparat waren die Ausbeuten an krystallisiertem Cedrenol bedeutend besser.

Durch 1,25 kg einer Cedrenfraktion aus Cedernholzöl wurden im wesentlichen nach den Angaben von Blumann in Gegenwart von 260 g eines käuflichen Kobalt-Sikkatives während 72 Stunden feuchter Sauerstoff durchgeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 30—35° gehalten. Nun wurden alle flüchtigen Anteile mit Wasserdampf abgetrieben. Durch fraktionierte Destillation der flüchtigen Anteile im Vakuum konnten neben ca. 900 g an unverändertem Cedren 57 g einer festen Cedrenol-Fraktion vom Sdp. 137—153° (11 mm) gewonnen werden. Diese wurde zuerst auf einem Büchner-Trichter abgenutscht, wobei 35 g krystallisierte Anteile verblieben, die jedoch nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei — 10° nur 15 g reinstes Cedrenol vom Smp. 103,5—104° gaben. Im Gegensatz hierzu gaben 1070 g Cedren aus Cedrol 129 g abgepresstes und 89 g reines Cedrenol.

3,714 mg Subst. gaben 11,120 mg CO₂ und 3,615 mg H₂O
C₁₅H₂₄O Ber. C 81,76 H 10,98%
Gef. „ 81,71 „ 10,89%

Cedrenen.

Die Wasserabspaltung wurde durch Kochen mit Acetanhydrid vorgenommen. Das erhaltene Cedrenen besass folgende Konstanten:

Sdp. 122° (11 mm), n_D²⁰ = 1,5202, d₄²⁰ = 0,9432, α_D = + 138°
M_D für C₁₅H₂₂ 1/2 ber. 63,93, gef. = 65,13, EM_D = 1,20

3,672 mg Subst. gaben 12,000 mg CO₂ und 3,614 mg H₂O
C₁₅H₂₂ Ber. C 89,04 H 10,96%
Gef. „ 89,18 „ 11,01%

Addukt aus Cedrenen und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester.

1,20 g Cedrenen wurden mit 0,85 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester 5 Stunden im Einschlusssrohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, wobei ein Teil ungelöst blieb. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 14 mm Druck fraktioniert, wobei neben 0,87 g Vorlauf bei ca. 200° 0,20 g eines krystallisierten Adduktes erhalten wurden. Bei verschiedenen ähnlich durchgeföhrten Versuchen wurden bei der Destillation neben

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

30% Vorlauf, etwa 35% Addukt und 25% Rückstand erhalten. Das Addukt besass nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und einmaliger Sublimation im Hochvakuum einen Schmelzpunkt von 132—132,5°.

$$[\alpha]_D = + 83^\circ \text{ (c} = 1,5 \text{ in Methanol)}$$

4,374 mg Subst. gaben 11,757 mg CO₂ und 3,197 mg H₂O

4,298 mg Subst. verbrauchten 7,454 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃

C₂₁H₂₈O₄ Ber. C 73,22 H 8,20 2 OCH₃ 18,00%

Gef. „ 73,30 „ 8,18 „ 17,93%

Das Addukt erleidet beim Erhitzen unter Atmosphärendruck keine Spaltung, sondern destilliert unzersetzt.

Verseifung des Adduktes. 1,00 g des Adduktes wurde mit 50 cm³ 1-n. alkoholischer Kalilauge 44 Stunden verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 860 mg einer Säure vom Smp. 230° erhalten. Zur Analyse wurde bei 30° im Hochvakuum getrocknet.

4,369 mg Subst. gaben 11,610 mg CO₂ und 2,940 mg H₂O

C₁₉H₂₄O₄ Ber. C 72,12 H 7,65%

Gef. „ 72,52 „ 7,53%

Hydrierung des Adduktes. 149 mg des Esters wurden mit 20 mg Platinoxyd in Eisessig hydriert. Der Katalysator musste mehrmals durch Schütteln mit Luft reaktiviert werden, bis eine Probe der Lösung mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr gab. Bei der Aufarbeitung wurden 100 mg Neutralkörper erhalten, der nach mehrmaliger Sublimation im Vakuum einen Schmelzpunkt von 123,5 bis 125° zeigte. Gegen Tetranitromethan erwies sich das Präparat als gesättigt.

$$[\alpha]_D = + 62^\circ \text{ (c} = 1,2 \text{ in Methanol)}$$

3,462 mg Subst. gaben 9,19 mg CO₂ und 2,84 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₄ Ber. C 72,38 H 9,26%

Gef. „ 72,44 „ 9,18%

Cedrenen-dibromid.

1,00 g Cedrenen und 0,80 g Brom wurden in je 5 cm³ Chloroform gelöst und die Bromlösung bei — 10° zur Cedrenenlösung langsam zugefügt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum verblieb eine schwach gelbe, dickflüssige Substanz, die bald krystallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt konstant bei 90—91°. Wenn mit frisch destilliertem Chloroform und frischem Cedrenen unter Kohlendioxyd gearbeitet wurde, war die Ausbeute an Cedrenen-dibromid quantitativ.

3,711 mg Subst. gaben 6,772 mg CO₂ und 2,022 mg H₂O

5,184 mg Subst. gaben 5,398 mg AgBr

C₁₅H₂₂Br₂ Ber. C 49,74 H 6,12 Br 44,13%

Gef. „ 49,80 „ 6,10 „ 44,31%

Versuche zur Bromabspaltung aus Cedrenen-dibromid.

1. Behandlung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge. 1 g Cedrenen-dibromid wurde in 40 cm³ Methanol gelöst und mit 15 cm³ 0,533-n. Kalilauge in Methanol eine Stunde gekocht. Durch Titration mit 0,1-n. Salzsäure wurde ein Laugeverbrauch festgestellt, der 65 % des gesamten Broms entsprach. Die neutrale Lösung wurde nun mit Wasser verdünnt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Die getrocknete Substanz (0,68 g) wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert und dann bei 100° im Hochvakuum sublimiert. Sie schmolz dann konstant bei 149—150°.

3,790 mg Subst. gaben 8,525 mg CO₂ und 2,748 mg H₂O

7,188 mg Subst. gaben 4,290 mg AgBr

C₁₆H₂₅OBr Ber. C 61,34 H 8,04 Br 25,51%

Gef. „ 61,38 „ 8,11 „ 25,40%

2. Andere Versuche zur Abspaltung von Bromwasserstoff. 30-stündigtes Kochen des Cedrenen-dibromids mit 8-proz. methanolischer Lauge lieferte ein flüssiges, noch stark bromhaltiges Produkt. Auch Kochen mit Kalilauge in 60-proz. Dioxan gab kein bromfreies Produkt.

Nach 20-stündigem Kochen am Rückfluss mit Natriumacetat in Eisessig wurde ebenfalls ein flüssiges Reaktionsprodukt erhalten, das bei 140—150° (10 mm) siedete und noch bromhaltig war. Ganz ähnliche Resultate wurden auch bei 1-stündigem Kochen mit Pyridin und bei 5-stündigem Kochen mit 2,6-Dimethyl-pyridin erhalten.

Oxydation von Cedrenen mit Kaliumpermanganat.

3,0 g Cedrenen wurden in 40 cm³ Aceton und 5 cm³ Wasser gelöst. Zu der schwach siedenden Lösung wurde in kleinen Portionen 14,2 g feingepulvertes Kaliumpermanganat hinzugefügt. Das Oxydationsmittel wurde rasch verbraucht. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch einige Minuten weiter erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und der Braunstein durch Einleiten von Schwefeldioxyd gelöst. Das sich abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen und in saure und neutrale Anteile zerlegt. Da die Säuren in dieser Form noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, wurden sie mit Salpetersäure (d = 1,3) 15 Minuten gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser wurden nun 870 mg krystallisierte Anteile erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus konz. Ameisensäure den konstanten Schmelzpunkt von 212,5—213° erreichten. Mit Norcedren-dicarbonsäure vom gleichen Schmelzpunkt konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden.

[α]_D = -39° (c = 0,71 in Chloroform)

3,802 mg Subst. gaben 9,060 mg CO₂ und 2,791 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₄ Ber. C 64,98 H 8,39%

Gef. „ 65,03 „ 8,21%

Anhydrid der Nor-cedren-dicarbonsäure.

Beim Sublimieren der Nor-cedren-dicarbonsäure im Hochvakuum bei 175° entstand kein Anhydrid, dagegen wurde ein solches beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid gebildet.

3,0 g Nor-cedren-dicarbonsäure wurden mit 25 cm³ Acetanhydrid drei Stunden gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde zuerst bei gewöhnlichem Druck das Acetanhydrid abdestilliert. Der Rückstand ging dann bei 175—180° und 10 mm Druck über. Zur Reinigung wurde bei 100° im Hochvakuum sublimiert. Nach der ersten Sublimation wurden 2,0 g (Smp. 127,5—128°), nach der zweiten 1,8 g (Smp. 128—128,5°) erhalten.

$$[\alpha]_D = +50^\circ \text{ (c} = 1,19 \text{ in Chloroform)}$$

3,800 mg Subst. gaben 9,805 mg CO₂ und 2,817 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₃ Ber. C 70,24 H 8,16%

Gef. „ 70,42 „ 8,29%

Verseifung: 500 mg des Anhydrids wurden 6 Stunden in 20 cm³ 50-proz. wässrigem Dioxan gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 500 mg Substanz vom Smp. 208—210°. Mit Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt, blieb der Schmelzpunkt bei 209 bis 210° [α]_D = —40°.

Anhydrid der Cedren-dicarbonsäure.

100 mg Cedren-dicarbonsäure vom Smp. 182° wurden 4 Stunden in 5 cm³ Acetanhydrid gekocht. Das Acetanhydrid wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand bei 160—210° im Hochvakuum sublimiert. Die Sublimation verlief äusserst langsam und es wurden schliesslich 33 mg eines amorphen Sublates vom ungefährten Schmelzpunkt 75—79° erhalten. Dieses wurde noch einmal sublimiert, wobei 10 mg vom Smp. 79—82° erhalten wurden. Dieser Anteil zeigt folgende Analysenwerte:

3,970 mg Subst. gaben 10,38 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,16 H 8,53%

Gef. „ 71,35 „ 8,43%

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung nicht dem einfachen Mol.-Gewicht entspricht.

Spaltung des Anhydrids. 10 mg des Cedren-dicarbonsäure-anhydrids wurden in etwas heißer verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure war nach Abpressen auf einer Tonplatte 180—182°. Beim Mischschmelzpunkt mit der Cedren-dicarbonsäure wurde keine Erniedrigung beobachtet.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule, Zürich.