

139. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

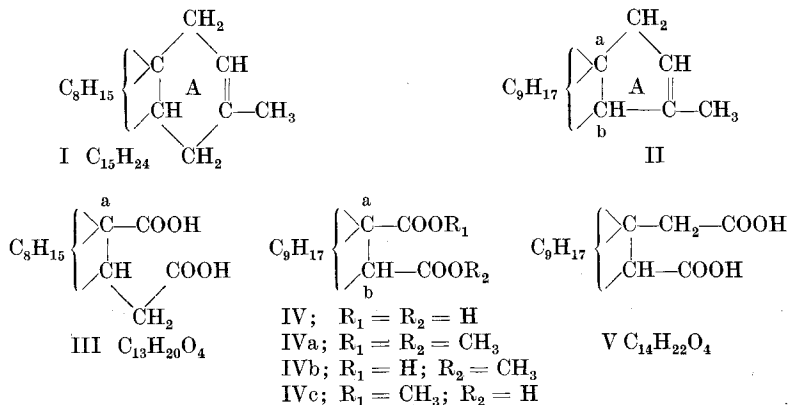
(55. Mitteilung ¹⁾).

Über den stufenweisen Abbau der Nor-cedren-dicarbonsäure

von Pl. A. Plattner, G. W. Kusserow und H. Kläui.

(15. IX. 42.)

Auf Grund einer Untersuchung des Cedrenens wurde vor kurzem²⁾ die bisher übliche Formulierung (I) des Cedrens im Sinne der Formel (II) abgeändert. Die erhaltenen Resultate waren nämlich am besten zu erklären, wenn dem Ring A des Cedrens an Stelle der Sechsring-eine Fünfringstruktur zugeschrieben wurde. Als wichtige Konsequenz der neuen Formulierung ergab sich zwangsweise eine Abänderung der Formel der Nor-cedren-dicarbonsäure von (III) in (IV), und hier bestand auch die Möglichkeit, die neue Cedren-Formel auf ihre Leistungsfähigkeit zur Interpretation der weiteren Abbauergebnisse zu prüfen.



Die Nor-cedren-dicarbonsäure ist erstmals durch Oxydation des Cedrens zu Cedrenon, Ozonisation dieses α, β -ungesättigten Ketons zur Nor-cedren-ketosäure und Abbau derselben mit Bromlauge zur Dicarbonsäure erhalten worden³⁾. Die Herstellung grösserer Mengen von Nor-cedren-dicarbonsäure nach diesem Verfahren erwies sich als unbequem, besonders da die Ausbeuten sehr gering waren. Auch ein Versuch, das rohe Cedrenon direkt mit Kaliumpermanganat weiter abzubauen, gab kein wesentlich besseres Resultat. Als bisher nicht beobachtetes Oxydationsprodukt des Cedrenons erhielten wir

¹⁾ 54. Mitt. Helv. 25, 1077 (1942).

²⁾ Ruzicka, Plattner und Kusserow, Helv. 25, 85 (1942)

³⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 40 (1929).

dabei in geringer Menge eine neutrale Verbindung vom Smp. 126 bis 127° der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_3$, die ein Semicarbazon und ein p-Nitro-benzoat bildet. Sie dürfte durch Anlagerung von zwei Hydroxyl-Gruppen an die Doppelbindung des Cedrenons entstanden sein, wurde aber von uns nicht näher untersucht.

Als geeigneter für die Herstellung der Nor-cedren-dicarbonsäure erwies sich das Verfahren von *Treibs*¹⁾, wobei Cedren mit Selen-dioxyd zu Cedrenol und dieses mit Kaliumpermanganat und anschliessend mit konz. Salpetersäure direkt zur Nor-cedren-dicarbonsäure oxydiert wird. Unter den Nebenprodukten der Oxydation mit Salpetersäure konnten wir asymmetrische Dimethyl-bernsteinsäure nachweisen.

Für die Nor-cedren-dicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_4$ stand zu Beginn dieser Untersuchung fest, dass sie gesättigt, also bicyclisch ist, ein monomeres Anhydrid bildet und ein sehr schwer verseifbares, wahrscheinlich tertiär gebundenes Carboxyl besitzt; ferner, dass durch Bromierung eine Monobrom-nor-cedren-dicarbonsäure entsteht, d. h. dass wenigstens ein H-Atom an einem der beiden zu den Carboxyl-Gruppen in α -Stellung befindlichen C-Atomen vorhanden sein muss. Diese Tatsachen sind sowohl mit der Formel (III) als auch mit (IV) für Nor-cedren-dicarbonsäure vereinbar, die sich aus (I) bzw. (II) ableiten. Zur Charakterisierung der Nor-cedren-dicarbonsäure und zur Bestätigung früherer Befunde haben wir den Dimethylester und die beiden isomeren Mono-methylester vom Smp. 99,5 (IVb) bzw. 131° (IVc) erneut hergestellt. An Hand dieser Präparate wurden ferner die Verseifungsgeschwindigkeiten der Nor-cedren-dicarbonester mit denjenigen einiger der weiter unten beschriebenen Abbau-Produkte verglichen.

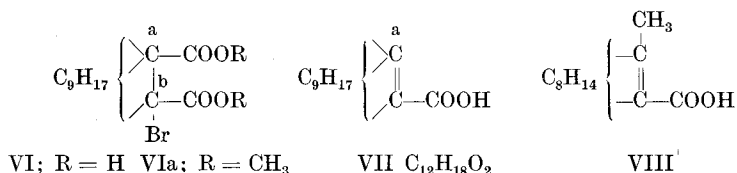
Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Formeln (III) und (IV) für Nor-cedren-dicarbonsäure besteht darin, dass bei (IV) auch das nicht tertiäre Carboxyl ringständig ist. Auf Grund der letzteren Formel wäre also zu erwarten, dass die Nor-cedren-dicarbonsäure durch Umlagerung des am Kohlenstoffatom b stehenden Carboxyls in eine isomere Säure übergeführt werden könnte. Da für die bekannte Nor-cedren-dicarbonsäure die cis-Stellung der Carboxyle wahrscheinlicher schien, haben wir zuerst versucht, dieselbe durch längeres Erhitzen mit Salzsäure in die trans-Form zu verwandeln. Nachdem dabei keine Umlagerung eintrat, haben wir das Nor-cedren-dicarbonsäure-anhydrid nach dem Verfahren von *Baeyer*²⁾ behandelt, wodurch trans-Anhydride in die cis-Formen übergeführt werden. Auch hier blieb ein Erfolg aus. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Umlagerung aus sterischen Gründen erschwert oder gar verhindert ist. Dieses negative Ergebnis hat uns umsomehr überrascht, als die

¹⁾ B. 70, 2060 (1937).

²⁾ A. 258, 217 (1890).

Cedren-dicarbonsäure, der auf Grund unserer neuen Formulierungen die Konstitution (V) zukommen müsste, in zwei Isomeren bekannt ist, die nach *Treibs*¹⁾ im Verhältnis von cis- und trans-Formen zueinander stehen. Eine eindeutige gegenseitige Umwandlung der Cedren-dicarbonsäuren ineinander ist allerdings von *Treibs* nicht durchgeführt worden, und auch ein von uns unternommener Versuch zur Umlagerung der Cedren-dicarbonsäure (V) vom Smp. 182° in ihr Isomeres verlief negativ. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die beiden Cedren-dicarbonsäuren sich nicht durch cis-trans-Isomerie, sondern durch eine Verschiedenheit des bicyclischen Gerüsts unterscheiden.

Die durch Bromierung der Nor-cedren-dicarbonsäure leicht erhältliche Mono-brom-säure(VI) spaltet schon bei milder Behandlung mit Alkali unter gleichzeitiger Decarboxylierung 1 Mol Bromwasserstoff ab. Dabei entsteht eine ungesättigte Mono-carbonsäure C₁₂H₁₈O₂ vom Smp. 91°. Wir haben bereits vor kurzem²⁾ darauf hingewiesen, dass diese schon seit längerer Zeit³⁾ bekannte Erscheinung an Hand der Formel (VI) für Brom-nor-cedren-dicarbonsäure gut verständlich wird, da sie in Analogie zum Verhalten anderer α -bromierter Bernsteinsäuren steht. Entsprechend der Entstehung von α -Methylacrylsäure aus α -Methyl- α -brom-bernsteinsäure⁴⁾ käme demnach für die Monocarbonsäure C₁₂H₁₈O₂ die Formel (VII) in Frage. Eine solche Formel wäre auf Grund der *Bredt'schen* Regel allerdings nur dann möglich, wenn nicht gleichzeitig beide vom C-Atom a ausgehenden Bindungen an dem noch unbekannten dritten Ring des Cedrens beteiligt wären, was unter Beibehaltung der quaternären Natur des C-Atoms a wohl dazu führen müsste, die Formel (VII) im Sinne von (VIII) weiter aufzulösen.



Wir haben deshalb die Untersuchung dieser ungesättigten Säure, die eine günstige Möglichkeit für ein weiteres Eindringen in die Konstitution des Cedrens zu bieten schien, wieder aufgenommen. Schon die Untersuchung des Absorptionsspektrums liess erkennen, dass die Formel (VIII) den Eigenschaften der Mono-carbonsäure C₁₂H₁₈O₂ nicht gerecht wird. Weder die Säure noch deren Ester zeigen die für α , β -ungesättigte Verbindungen dieser Art charak-

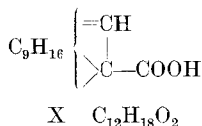
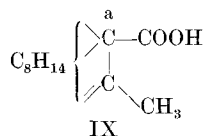
¹⁾ B. **68**, 1041 (1935).

²⁾ Helv. **25**, 91 (1942).

³⁾ *Ruzicka* und *van Melsen*, A. **471**, 50 (1929).

⁴⁾ *Fittig* und *Landolt*, A. **188**, 80 (1877).

teristische Absorption bei etwa 220—230 $m\mu$ (vgl. Fig. A). Es sprechen aber auch noch andere Gründe gegen die Formel (VIII). So ist bereits früher festgestellt worden, dass sowohl der Methyl-ester der ungesättigten Säure $C_{12}H_{18}O_2$ als auch derjenige ihres Hydrierungsproduktes vom Smp. 62° ziemlich schwer verseifbar sind, ein Befund, den wir neuerdings bestätigen konnten. Dies war unter anderem ein Grund für die frühere Annahme, dass das in der Säure $C_{12}H_{18}O_2$ vorhandene Carboxyl der schwerverseifbaren, am C-Atom a (Formel III) stehenden Carboxyl-Gruppe der Nor-cedren-dicarbon-säure entspreche. Die ältere Formulierung der Mono-carbonsäure als (IX) schien also vorerst dem Verhalten der Säure besser zu entsprechen. Es besteht allerdings die Möglichkeit, die Vorgänge bei der Entstehung der Mono-carbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ aus Brom-nor-cedren-dicarbon-säure (VI) auch etwas anders zu interpretieren. Bei der Abspaltung des Bromatoms vom Kohlenstoffatom b der Formel (VI) könnte gleichzeitig eine *Wagner-Meerwein*'sche Umlagerung am bicyclischen System stattfinden, so dass der resultierenden Säure beispielsweise die Formel (X) zukommen könnte. Eine Möglichkeit zur raschen Überprüfung dieser Vermutung besteht gegenwärtig allerdings nicht.



Wir haben weiterhin versucht, die Mono-carbonsäure in übersichtlicher Weise abzubauen, da die früheren Oxydationsversuche keine interpretierbaren Ergebnisse geliefert hatten. Es gelang, mit Benzopersäure aus dem Methylester der Säure in guter Ausbeute einen flüssigen Oxido-ester zu erhalten, der beim Kochen mit wässerigem Dioxan ein Gemisch von kristallisierten Verbindungen bildete, die wohl als Dioxy-methylester zu formulieren sind. Da einerseits die entstandenen Isomeren schwierig zu trennen waren und andererseits Oxydationsversuche an dem Gemisch, soweit aus einigen Vorversuchen ersichtlich war, nicht zu günstigen Resultaten führten, haben wir diese Versuchsreihe hier abgebrochen.

Es stellte sich nun die Aufgabe, ausgehend von der Brom-nor-cedren-dicarbon-säure zu einer Verbindung zu gelangen, die einen besseren Einblick in die Konstitution der Nor-cedren-dicarbon-säure erlauben würde als die vermutlich unter Umlagerung entstehende Mono-carbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$. Für solche Versuche schien uns der bisher nicht untersuchte Dimethylester der Bromsäure ein geeignetes Ausgangsmaterial. Dieser wird bei der Behandlung der rohen Brom-säure mit Diazomethan leicht erhalten und schmilzt nach dem Um-

krystallisieren aus Methanol bei 61—62°. Wird nach der Bromierung der Nor-cedren-dicarbonsäure, die wir unter etwas energischeren Bedingungen als früher angegeben¹⁾ vornahmen, direkt mit Methanol gekocht, so erhält man neben dem neutralen Ester auch eine gewisse Menge eines sauren Esters vom Smp. 195—196°, der jedoch bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester (VIa) spaltet sein Bromatom bedeutend weniger leicht ab als die freie Säure. Mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge war in Vorversuchen erst nach 72-stündigem Kochen und unter Verbrauch von annähernd 2 Mol Lauge ein bromfreies Produkt zu erhalten. Für die präparativen Zwecke haben wir deshalb das etwas höher siedende Dioxan-Wasser-Gemisch als Lösungsmittel verwendet. Nach etwa 16 Stunden entstand dabei ein bromfreies Gemisch von Säuren, das zur Aufarbeitung mit Diazomethan verestert wurde. Die Fraktionierung der Ester ergab als am tiefsten siedenden Anteil den Methylester der schon erwähnten Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$. In einem gewissen, allerdings beschränkten Ausmass tritt also auch unter diesen Bedingungen Decarboxylierung ein. Die mittlere Fraktion entsprach der Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_4$ und liess sich durch Verseifung in die weiter unten näher besprochene Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure vom Smp. 212—13° überführen. Aus den am höchsten siedenden Fraktionen liess sich in krystallisierter Form eine Verbindung vom Smp. 105° gewinnen, in welcher ein Oxy-nor-cedren-dicarbonester vorzuliegen scheint. Die Erwartung, dass sich bei der Verwendung des Brom-nor-cedren-dicarbonesters eine Decarboxylierung vermeiden lassen müsste, hat sich also ziemlich weitgehend erfüllt. Es gelang uns dann, Bedingungen zu finden, unter denen die Bromwasserstoffabspaltung aus Brom-nor-cedren-dicarbonester in recht einheitlicher Reaktion zum Ester der Dehydro-säure führt. Im Gegensatz zur Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ zeigen sowohl der Dehydro-ester als auch die Säure die für α, β -ungesättigte Verbindungen charakteristische U.V.-Absorption bei etwa 230 m μ ($\log \epsilon = 4,2$) (Fig. A). Da sich die Dehydrosäure ferner durch Hydrierung wieder in die Nor-cedren-dicarbonsäure überführen lässt, so bildet sie für den weiteren Abbau ein viel günstigeres Ausgangsmaterial als die Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$, bei welcher eine solche Umlagerung ausschliessende Verknüpfung mit der Nor-cedren-dicarbonsäure nicht möglich war. Die Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure bildet bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid kein monomeres Anhydrid, sondern wird weitgehend in ein nicht mehr sublimierbares Produkt übergeführt. Es ist deshalb anzunehmen, dass sie keine maleinoide Struktur besitzt. Wir schreiben ihr die Formel (XI) zu. Man kann

¹⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 61 (1929).

in der bevorzugten Bildung eines solchen Systems eine Bestätigung für die Annahme finden, dass das Kohlenstoffatom a (Formel XI) quaternäre Natur besitzt, was bis jetzt nur aus den Verseifungsgeschwindigkeiten geschlossen wurde.

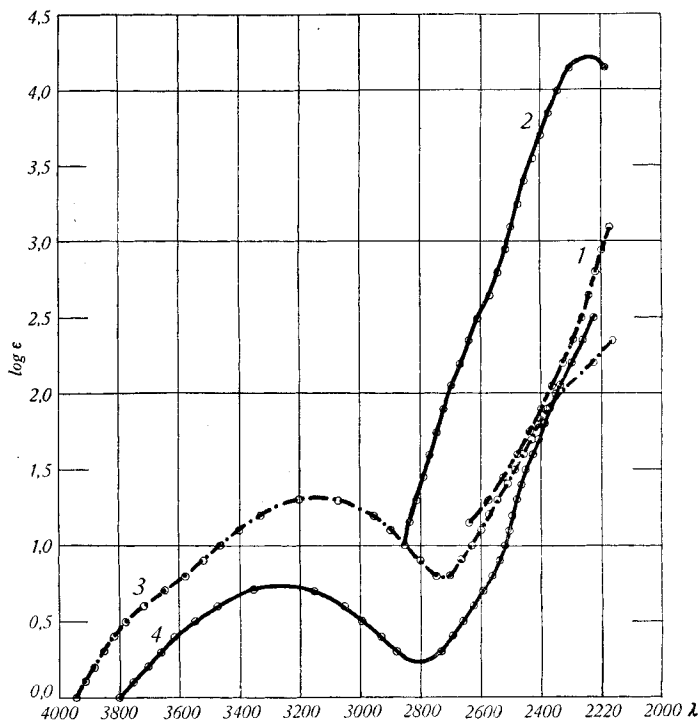


Fig. A.

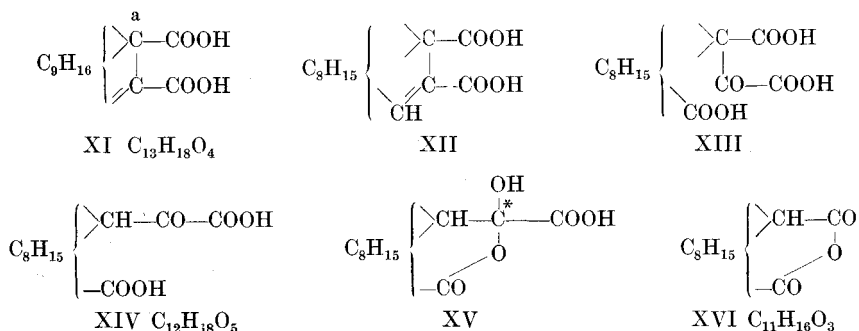
$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{J^0}{J}; \quad c = \text{molare Konzentration}; \\ d = \text{Schichtdicke in cm}$$

- Kurve 1 Methylester der Mono-carbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ (X?) (in Alkohol)
 2 Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure (XI) (in Alkohol)
 3 Dimethylester der Keto-dicarbonsäure (XIV) (in Alkohol)
 4 Brenztraubensäure-äthylester (in Alkohol)

Eine Bestätigung für die Formel (XI) der Dehydrosäure ergab sich aus dem oxydativen Abbau derselben mit Kaliumpermanganat. Dabei wurde in recht guter Ausbeute eine aus Wasser umkrystallisierbare Verbindung vom Smp. 143° erhalten, die nach kurzem Trocknen der Formel $C_{12}H_{20}O_6$ entsprach. Bei vorsichtigem längerem Trocknen der Verbindung bei Zimmertemperatur wird nach Verlust von 1 Mol Wasser Gewichtskonstanz erreicht, und die Substanz entspricht dann der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_5$. Beim Trocknen bei höherer Temperatur konnten wir dagegen, wohl infolge langsam eintretender Zersetzung, keine konstanten Analysenwerte erhalten. Auf Grund

der Titration liegt in der Verbindung $C_{12}H_{20}O_6$ bzw. $C_{12}H_{18}O_5$ eine Dicarbonsäure vor. Das verbleibende Sauerstoffatom gehört einer Ketogruppe an, was durch die Bildung eines p-Nitro-phenylhydrazons vom Smp. 183° bewiesen wird. Zu den gleichen Schlussfolgerungen führte auch die Untersuchung des mit Diazomethan hergestellten Esters, welcher der Bruttoformel $C_{14}H_{22}O_5$ entspricht und sich also erwartungsgemäss von der wasserfreien Form $C_{12}H_{18}O_5$ ableitet. Auch der Ester bildet leicht ein p-Nitro-phenylhydrazon, das bei 106° schmilzt und die Funktion des fünften Sauerstoffatoms festlegt.

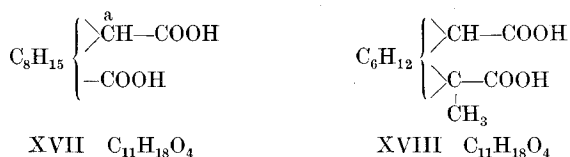
Auf Grund der Formel (XI) für die Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure ist die Keto-dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ wohl nach (XIV) zu formulieren. Sie dürfte durch Decarboxylierung des nicht isolierten Zwischenproduktes (XIII) entstanden sein. Demgemäss kann die Formel der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure wie in (XII) angegeben aus (XI) weiter entwickelt werden.



Der Ester der Keto-disäure besitzt ein U.V.-Absorptionspektrum, das demjenigen der Brenztraubensäure recht ähnlich ist (Fig. A). Aber auch der weitere Abbau der Keto-disäure beweist, dass hier eine α -Keto-Verbindung vorliegt. Wird die Ketosäure in Eisessig mit Bleitetraacetat zusammengebracht, so entsteht ein dünnflüssiges Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_3$, das sich als Anhydrid (XVI) einer Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ vom Smp. 89° erweist. Die gleiche Dicarbonsäure wird auch direkt erhalten, wenn man die Keto-disäure mit alkalischem Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die intermediäre Bildung eines Anhydrids (XVI) aus der Keto-dicarbonsäure wird verständlich, wenn man annimmt, dass der letzteren wenigstens teilweise die Halbacetal-Form (XV) zukommt. Ein gewisser Anhaltspunkt für die Wahrscheinlichkeit der Formel (XV) lässt sich aus dem Vergleich der spez. Drehungen, des Keto-dicarbonesters ($[\alpha]_D = +21^\circ$) und der Keto-dicarbonsäure ($[\alpha]_D = -35^\circ$) gewinnen. Der bestehende grosse Unterschied lässt sich an Hand der Formel (XV) für die freie Säure verstehen, da hier gegenüber dem Ester, der sich von der Ketoform (XIV) ableiten müsste, ein

zusätzliches Asymmetriezentrum (in der Formel (XV) mit * bezeichnet) vorhanden ist.

Bis hierher scheinen die geschilderten Umsetzungen formelmässig gut gesichert. Über die Konstitution der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (XVII) können wir dagegen keine sehr sicheren Aussagen mehr machen. Wir konnten lediglich feststellen, dass sie sich nicht zu einem Keton cyclisieren lässt, und dass nach Bromierung und Behandlung mit Alkali eine bei 187° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_4$ entsteht. Auf Grund der Äquivalent-Titration könnte eine monocyclische, ungesättigte Dicarbonsäure vorliegen. Das Ausbleiben einer Färbung mit Tetranitromethan, deutet anderseits auf eine Lactoncarbonsäure hin, so dass also bei der Titration, die in der Hitze vorgenommen werden musste, die Aufspaltung eines Lactonringes erfolgt wäre.



Die Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (XVII) besitzt ein recht schwer verseifbares Carboxyl. Da die am Kohlenstoffatom a sitzende Carboxyl-Gruppe gemäss unserer Formulierung sekundär gebunden ist, so dürfte es sich dabei um dasjenige Carboxyl handeln, das beim Übergang der Ketodisäure (XIV) in die Dicarbonsäure (XVII) nicht berührt wird. Unter der allerdings nicht sicher bewiesenen Annahme, dass diese letztere Carboxyl-Gruppe tertiär gebunden ist, könnte die Formel der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ (XVII) wohl noch im Sinne von (XVIII) aufgelöst werden.

Die Existenz und die Eigenschaften der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ (XVII bzw. XVIII) sind mit einem Befunde von *Treibs*¹⁾, welcher bei der energischen Oxydation von Cedren die Entstehung von Camphoronsäure nachgewiesen zu haben glaubte, schwer in Einklang zu bringen. Wie schon *Robinson* und *Walker*²⁾ erwähnten, scheint der Nachweis dieses Oxydationsproduktes aber nicht mit voller Schärfe geführt worden zu sein, worauf auch *Ruzicka* bereits früher hingewiesen hat³⁾. Versuche, über die wir erst später berichten möchten, haben diese Zweifel bestärkt, wobei allerdings die Möglichkeit offen bleibt, dass unter den von *Treibs* gewählten Bedingungen bei der Oxydation Umlagerungen eintreten, die zu Camphoronsäure führen könnten. Auch die Existenz der sogenannten Cedro-camphersäure, die allerdings nur in nicht krystallisierter Form früher⁴⁾ bei

¹⁾ B. **68**, 1041 (1935).

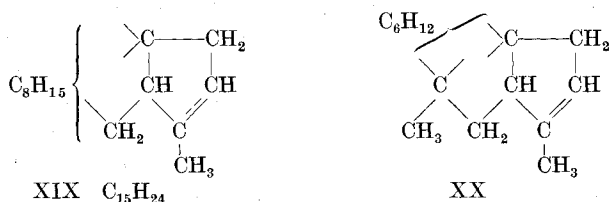
²⁾ J. Soc. Chem. Ind., Chem. and Ind. **54**, 906 (1935).

³⁾ *Ruzicka* und *Jutassy*, Helv. **19**, 322 (1936).

⁴⁾ A. **471**, 46 (1929).

der energischen Oxydation des Dimethyl-carbinols aus Nor-cedren-dicarbonester erhalten worden ist, wird auf Grund der neuen Befunde unsicher. Es könnte sich dabei vielleicht um ein noch unreines Präparat der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ gehandelt haben. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass bei der Oxydation des Dimethyl-carbinols mit Chromsäure vorläufig nicht näher zu übersehende Umlagerungen stattgefunden haben. Wir möchten eine eingehendere Diskussion dieser Fragen zurückstellen, bis die im Gange befindlichen Versuche ein einigermaßen abgerundetes Bild ergeben.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass auf Grund eines systematischen Abbaues die Cedrenformel heute mit grosser Sicherheit zu (XIX) und mit einiger Wahrscheinlichkeit zu (XX), aufgelöst werden kann.



Experimenteller Teil¹⁾.

Herstellung der Nor-cedren-dicarbonsäure.

Das verwendete Cedren wurde aus Cedrol (Smp. circa 82°) durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure hergestellt.

$$n_D^{20} = 1,4983; d_4^{20} = 0,9324; [\alpha]_D^{20} = -83,3^\circ.$$

Bei der Herstellung von Nor-cedren-dicarbonsäure aus Cedrenon über Nor-cedren-ketosäure konnten die älteren Angaben²⁾ im wesentlichen bestätigt werden. Bei einer versuchsweisen Oxydation des Rohcedrens (100 g) mit Kaliumpermanganat in Aceton wurde ein neutrales Oxydationsprodukt (2,1 g) der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_3$ beobachtet. Es scheint ein Dioxy-cedranon vorzuliegen. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Hexan konnte die Substanz auf den konstanten Schmelzpunkt von 126—127° gebracht werden. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,760 mg Subst. gaben 9,861 mg CO_2 und 3,227 mg H_2O

$C_{15}H_{24}O_3$ Ber. C 71,39 H 9,59%

Gef. „ 71,57 „ 9,60%

Mit Tetranitromethan gibt die Verbindung keine Gelbfärbung. Sie reagiert auch nicht mit Eisen(III)-chlorid.

Nach der üblichen Methode konnte ein Semicarbazon erhalten werden, das, aus Essigester-Hexan umkrystallisiert, einen Smp. von 181—182° zeigte.

3,740 mg Subst. gaben 8,459 mg CO_2 und 2,881 mg H_2O

$C_{16}H_{27}O_3N_3$ Ber. C 62,11 H 8,80%

Gef. „ 61,72 8,62%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 56 (1929).

Mit p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin entstand ein hellgelbes Derivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 175° schmolz.

3,854 mg Subst. gaben 9,313 mg CO₂ und 2,332 mg H₂O

3,130 mg Subst. gaben 0,108 cm³ N₂ (19°, 719 mm)

C₂₂H₂₇O₆N Ber. C 65,82 H 6,78 N 3,49%

Gef. „ 65,94 „ 6,77 „ 3,82%

Bequemer und mit besseren Ausbeuten verläuft die Herstellung der Nor-cedren-dicarbonsäure nach dem von Treibs¹⁾ angegebenen Verfahren:

Aus 100 g künstlichem Cedren werden durch Oxydation mit Selendioxyd etwa 50—60 g primäres Cedrenol ($n_D^{20} = 1,518$) erhalten.

Eine Lösung von 34 g Cedrenol in 250 cm³ Aceton und 34 cm³ Wasser wurde zum Sieden gebracht und fein pulverisiertes Permanganat in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktion ist anfänglich sehr energisch, kommt aber nach Zugabe von 130 g (8 Äquiv.) zum Stillstand. Nun wurde mit 1,2 Liter Wasser versetzt und Schwefeldioxyd eingeleitet, bis aller Braunstein gelöst war. Durch Extraktion mit Äther konnten 9,3 g neutrale und 23,7 g saure Anteile erhalten werden. Die letzteren wurden mit 24 cm³ Wasser versetzt und unter langsamer Zugabe von 60 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,4) am Rückfluss gekocht, bis die Nor-cedren-dicarbonsäure völlig erstarrt war (Dauer der Oxydation mit Salpetersäure 1½—2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird die Salpetersäure abdekantiert. Die festen Anteile werden, wie unten angegeben, weiter verarbeitet.

Die stark salpetersaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Lauge abgestumpft und mit Äther 12 Stunden extrahiert. Beim Versuch, die so gewonnenen Säuren zu destillieren, wurde neben viel Rückstand eine kleine tiefsiedende Fraktion erhalten, die nach einiger Zeit erstarrte und nach weiterer Reinigung einen Smp. von 137,5° aufwies. Mit reiner asymmetrischer Dimethyl-bernsteinsäure vom Smp. 141,5° trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

3,800 mg Subst. gaben 6,854 mg CO₂ und 2,349 mg H₂O

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,31 H 6,90%

Gef. „ 49,22 „ 6,92%

Die rohe Nor-cedren-dicarbonsäure wurde mit Wasser ausgekocht und schliesslich aus Ameisensäure umkrystallisiert. Smp. 209°.

$$[\alpha]_D^{14} = -39,4^\circ \text{ (c = 0,708 in Chloroform)}$$

Nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester. Aus der reinen Säure mit Diazomethan hergestellt, zeigt der Ester folgende Konstanten:

$$n_D^{20} = 1,4730; d_4^{20} = 1,081 \quad [\alpha]_D^{23} = -43,5^\circ \text{ (c = 1,015 in Methanol)}$$

4,901 mg Subst. gaben 12,05 mg CO₂ und 3,93 mg H₂O

C₁₅H₂₄O₄ Ber. C 67,13 H 9,02% M_D 70,37

Gef. „ 67,10 „ 8,97% „ 69,63

Nor-cedren-dicarbonsäure-monomethylester. Durch partielle Veresterung mit Schwefelsäure und Methanol wird der Mono-ester (IVb) vom Smp. 98,5—99,5° erhalten.

¹⁾ B. 70, 2064 (1937).

3,766 mg Subst. gaben 9,126 mg CO₂ und 2,925 mg H₂O

8,051 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 3,184 cm³ 0,01-n. KOH

C₁₄H₂₂O₄ Ber. C 66,11 H 8,72% Mol.-Gew. 254,318

Gef. „ 66,13 „ 8,69% „ „ 252,9

Partielle Verseifung des Dimethylesters durch einstündiges Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gibt den Mono-ester (IVc) vom Smp. 130—131^o¹⁾.

3,750 mg Subst. gaben 9,100 mg CO₂ und 2,937 mg H₂O

C₁₄H₂₂O₄ Ber. C 66,11 H 8,72%

Gef. „ 66,22 „ 8,76%

Versuche zur Isomerisierung der Nor-cedren-dicarbon-säure.

a) 500 mg Nor-cedren-dicarbon-säure wurden mit 10 cm³ konz. Salzsäure 12 Stunden im Einschlussrohr auf 180^o erhitzt. Es wurde nur unveränderte Nor-cedren-dicarbon-säure zurückerhalten.

b) Nor-cedren-dicarbon-säure-anhydrid²⁾ vom Smp. 125—126^o wurde 7 Stunden auf 210—220^o erhitzt³⁾. Nach dem Abkühlen war der Schmelzpunkt unverändert, und durch Verseifung wurde die bekannte Nor-cedren-dicarbon-säure regeneriert.

c) 100 mg Natrium wurden in 2 cm³ absolutem Methanol⁴⁾ gelöst und 100 mg Nor-cedren-dicarbon-säure-dimethylester zugefügt. Nach 4-stündigem Kochen wurde Wasser zugegeben und die Säure isoliert. Es wurden 90 mg vom Smp. 203^o erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Ameisensäure stieg der Schmelzpunkt rasch auf 208^o. Mit Nor-cedren-dicarbon-säure wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

Auch die Cedren-dicarbon-säure vom Smp. 181,5—182,5^o blieb, nach a) behandelt, im wesentlichen unverändert.

Mono-carbonsäure C₁₂H₁₈O₂.

Die Herstellung geschah nach der früher angegebenen Vorschrift. Smp. 90—90,5^o.

3,485 mg Subst. gaben 9,466 mg CO₂ und 2,893 mg H₂O

C₁₂H₁₈O₂ Ber. C 74,19 H 9,34%

Gef. „ 74,13 „ 9,28%

Der Methylester wurde mit Diazomethan hergestellt und durch Destillation gereinigt.

3,746; 3,415 mg Subst. gaben 10,30; 9,387 mg CO₂ und 3,24; 2,957 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₂ Ber. C 74,96 H 9,68%

Gef. „ 75,04; 75,01 „ 9,68; 9,69%

Oxydation mit Benzopersäure. 1,85 g des Methylesters wurden in 20 cm³ Chloroform gelöst und mit 30 cm³ einer 0,96-n. Lösung von Benzopersäure in Chloroform zusammengegeben. Die Mischung erwärmt sich schwach. Der Verbrauch von Peroxyd betrug nach 10 Minuten bereits etwas über 1 Mol und blieb dann konstant. Nach 3 Stunden wurde der Überschuss des Oxydationsmittels zer-

¹⁾ Treibs, B. **70**, 2066 (1937).

²⁾ Helv. **25**, 94 (1942).

³⁾ Baeyer, A. **258**, 217 (1880).

⁴⁾ Hüchel und Goth, B. **58**, 447 (1925).

stört, die Chloroform-Lösung mit verdünnter Soda und mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Es wurden 1,82 g eines dünnflüssigen Öls erhalten, das zur Reinigung destilliert wurde. Die Hauptfraktion siedete bei 132—133° (12 mm) und zeigte folgende Konstanten:

$$n_D^{20} = 1,4716; d_4^{20} = 1,062; [\alpha]_D = -42,3^{\circ} (c = 1,9 \text{ in Methanol})$$

4,741 mg Subst. gaben 12,08 mg CO₂ und 3,75 mg H₂O

C₁₃H₂₀O₃ Ber. C 69,61 H 8,99%
Gef. „ 69,53 „ 8,85%

Dioxy-ester C₁₃H₂₂O₄. 3,45 g des obigen Oxido-esters wurden 24 Stunden mit 60 cm³ Wasser-Dioxan 1:2 gekocht. Dann wurde mit Äther extrahiert. Saure Anteile waren nur in geringer Menge (0,2 g) entstanden. Die Neutralkörper krystallisierten beim Verreiben mit Petroläther, wodurch 2,3 g eines krystallisierten Präparates vom ungefähren Smp. 97—100° erhalten wurden.

Beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wurden neben wenig Nadeln vom Smp. 132° in der Hauptsache recht einheitlich aussehende kompakte Krystalle vom Smp. 105° erhalten.

$$[\alpha]_D = -36^{\circ} (c = 0,5 \text{ in Methanol})$$

3,370 mg Subst. gaben 7,95 mg CO₂ und 2,76 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15%
Gef. „ 64,38 „ 9,16%

In einem zweiten Ansatz wurde versucht, das rohe krystallisierte Produkt (1,8 g) im Durchlauf-Chromatogramm an 40 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*) zu reinigen.

Fraktion	je 25 cm ³ Lösungsmittel	Gewicht	Smp. °
1—2	Petroläther-Benzol 30:70	Spur	—
3	Petroläther-Benzol 30:70	Spur	—
4—6	Petroläther-Benzol 30:70	0,02	115—118
7	Benzol 100%	0,06	120—125
8—10	Benzol 100%	0,30	128—131
11—13	Benzol 100%	0,18	116—125
14	Benzol 100%	0,03	100—125
15	Benzol 100%	0,06	93—105
16—18	Benzol 100%	0,07	99—101
19	Benzol-Äther 80:20	0,04	102—103
20—23	Benzol-Äther 80:20	0,57	102—104
24	Benzol-Äther 80:20	0,17	113—115
25—28	Benzol-Äther 80:20	0,20	118—119
29—30	Benzol-Äther 80:20	0,02	115—118
31—34	Benzol-Äther 50:50	Spur	—
35	Äther 100%	Spur	112—117
36	Äther 100%	Spur	105—108
37	Äther 100%	Spur	—

a) Die Fraktionen 7—13 (0,54 g) wurden vereinigt und aus Äther-Petroläther dreimal umkrystallisiert. 0,45 g; Smp. 134°.

Isomeres I des Dioxy-esters.

$[\alpha]_D = -63^\circ$ ($c = 2,2$ in Methanol)

3,752 mg Subst. gaben 8,856 mg CO₂ und 3,073 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15%

Gef. „ 64,41 „ 9,17%

b) Die Fraktionen 14—18 (0,16 g) wurden zusammen und auf gleiche Weise wie oben umkrystallisiert. 0,14 g, Smp. 104—105°.

c) Die Fraktionen 19—23 (0,61 g) wurden zusammen und auf gleiche Weise umkrystallisiert. Es gelang nicht, zu einem einheitlich schmelzenden Präparat zu gelangen.

d) Die Fraktionen 24—30 (0,39 g) wurden zusammen und auf gleiche Weise umkrystallisiert. 0,30 g, Smp. 120—120,5°.

Isomeres II des Dioxy-esters.

$[\alpha]_D = -8^\circ$ ($c = 1,5$ in Methanol)

3,787 mg Subst. gaben 8,966 mg CO₂ und 3,147 mg H₂O

C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 64,43 H 9,15%

Gef. „ 64,61 „ 9,30%

Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester.

Die Bromierung der Nor-cedren-dicarbonsäure wurde in der Hauptsache nach der früheren Vorschrift¹⁾ durchgeführt. Es erwies sich als vorteilhaft, einen wesentlich grösseren Bromüberschuss zu verwenden.

Die Brom-nor-cedren-dicarbonsäure ist schwierig zu reinigen. Für unsere Zwecke wurde die rohe Säure meist direkt mit Diazomethan verestert und der Dimethylester durch Destillation und anschließende Krystallisation gereinigt. Der Brom-dimethylester siedet bei 135—145° im Hochvakuum und erstarrt langsam.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol und Sublimieren im Hochvakuum erhält man ein Präparat vom konstanten Smp. 61—62°.

$[\alpha]_D = -26,8^\circ$ ($c = 1,1$ in Methanol)

3,692 mg Subst. gaben 7,031 mg CO₂ und 2,143 mg H₂O

7,615 mg Subst. gaben 4,156 mg AgBr

C₁₅H₂₃O₄Br Ber. C 51,88 H 6,68 Br 23,01%

Gef. „ 51,97 „ 6,50 „ 23,22%

Wird nach vollendeter Bromierung der Bromüberschuss mit trockenem Stickstoff abgeblasen und der Rückstand direkt 2 Stunden mit absolutem Methanol gekocht, so erhält man neben viel neutralem Ester auch saure Anteile, die nach Umkrystallisieren aus Äther-

¹⁾ A. 471, 61 (1929).

Hexan bei 195—196° schmelzen und einen Monomethylester der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure darstellen.

3,850 mg Subst. gaben 7,202 mg CO₂ und 2,207 mg H₂O
 3,861 mg Subst. verbrauchten 3,407 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 C₁₄H₂₁O₄Br Ber. C 50,46 H 6,35 OCH₃ 9,30%
 Gef. „ 51,05 „ 6,41 „ 9,13%

Abspaltung von Bromwasserstoff aus Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester.

a) Zur Orientierung wurde der Bromester mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge verseift und der Laugeverbrauch mit 0,1-n. Salzsäure gemessen.

Substanz in Millimol	Dauer des Kochens	Lauge- Verbrauch	Äquivalente verseift
1. 0,427	1 Stunde	1,1 cm ³	0,26
2. 0,476	3 Stunden	3,0 cm ³	0,63
3. 0,430	18 Stunden	3,8 cm ³	1,12
4. 0,430	72 Stunden	8,4 cm ³	1,95

Nur das Reaktionsprodukt des vierten Versuches war bromfrei; ein krystallisiertes Derivat konnte jedoch daraus nicht erhalten werden.

b) Verseifung mit 0,1-n. Kalilauge in Dioxan-Wasser. 3,2 g Brom-ester wurden mit 400 cm³ 0,1-n. Kalilauge in Dioxan-Wasser 1:1 16 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die für 3 Äquivalente berechnete Menge an Lauge verbraucht. Bei der Aufarbeitung wurden neben geringen Mengen von neutralen Substanzen 2,6 g saure Produkte erhalten, die bromfrei waren. Sie wurden mit Diazomethan verestert und einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Aus den am tiefsten siedenden Anteilen konnte durch Verseifung und nachfolgende Reinigung durch Sublimation die bekannte Monocarbonsäure C₁₂H₁₈O₂ vom Smp. 90—91°¹⁾ erhalten werden, die bei der alkalischen Behandlung von Brom-nor-cedren-dicarbonester als Hauptprodukt entsteht. Die mittlere Fraktion gab folgende Analysenwerte:

$n_D^{20} = 1,4821$; $d_4^{20} = 1,083$; M_D C₁₅H₂₂O₄ $\overline{1}$ Ber. 69,91 Gef. 70,02
 4,220 mg Subst. gaben 10,447 mg CO₂ und 3,177 mg H₂O
 C₁₅H₂₂O₄ Ber. C 67,64 H 8,33%
 Gef. „ 67,56 „ 8,42%

Durch Verseifung dieser Fraktion wird die weiter unten näher beschriebene Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure erhalten.

¹⁾ Ruzicka und van Melsen, A. 471, 61 (1929).

Die am höchsten siedende Fraktion schied beim Stehen in Petroläther-Lösung bei -10° Krystalle ab. Durch Sublimation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Petroläther wurde ein Präparat vom konstanten Smp. 105° erhalten. Auf Grund der Analyse liegt ein Oxy-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester vor.

3,790 mg Subst. gaben 8,759 mg CO_2 und 2,812 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$ Ber. C 63,35 H 8,52%
Gef. „ 63,07 „ 8,30%

c) Bromwasserstoffabspaltung mit Kaliumacetat. 500 mg Brom-nor-cedren-dicarbonester wurden im Einschlussrohr mit 1 g Kaliumacetat und 10 cm^3 Aceton 45 Stunden auf 150° erhitzt. (Bei grösseren Ansätzen empfiehlt es sich, eine Temperatur von etwa 180° anzuwenden.) Nach dem Abkühlen wurde das Aceton verdampft und der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es verblieben 450 mg eines bromfreien Öls, das zur Reinigung destilliert wurde. Die Analyse des Destillats (300 mg) entspricht annähernd der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

3,814 mg Subst. gaben 9,401 mg CO_2 und 2,675 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Ber. C 67,64 H 8,33%
Gef. „ 67,27 „ 7,85%

Auch auf Grund der Brechung ($n_D^{20} = 1,485$) ist anzunehmen, dass in der Hauptsache der bereits vorne beschriebene Dimethylester einer Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure vorliegt. Durch 24-stündiges Kochen mit etwa 15-proz. methanolischer Lauge wurde der Ester verseift. Die erhaltene krystallisierte Säure wurde mehrmals aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wobei das Präparat einen konstanten Schmelzpunkt von $212\text{--}213^{\circ}$ erreichte. Mit Nor-cedren-dicarbonsäure vom Smp. 209° wurde eine Schmelzpunktserniedrigung von 6° festgestellt. Zur Analyse wurde bei 150° im Hochvakuum sublimiert.

$[\alpha]_D = -91^{\circ}$; -87° ($c = 2,7$; 1,2 in Methanol)

3,740 mg Subst. gaben 8,993 mg CO_2 und 2,603 mg H_2O

5,643 mg Subst. verbraucht bei der Titration 4,731 cm^3 0,01-n. KOH

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber. C 65,53 H 7,61% Äquiv.-Gew. 238,3
Gef. „ 65,62 „ 7,79% „ „ 119,3

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt eine hohe Bande bei 230 $\text{m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,2$), vgl. Fig. A.

Der reine Methylester wurde mit Diazomethan hergestellt und durch Destillation gereinigt.

$[\alpha]_D^{23} = -70^{\circ}$ ($c = 0,484$ in Chloroform); $n_D^{20} = 1,4846$; $d_4^{20} = 1,083$

3,768 mg Subst. gaben 9,328 mg CO_2 und 2,842 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Ber. C 67,64 H 8,33%
Gef. „ 67,56 „ 8,44%

Hydrierung. 220 mg der Dehydro-säure wurden mit 22 mg Platindioxyd in 15 cm³ Eisessig hydriert. Es wurde rasch ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach Filtration und Verjagen des Eisessigs wurde der Rückstand aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Das erhaltene Präparat vom Smp. 209—210° zeigt, mit Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Dagegen gab das Hydrierungsprodukt mit Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure eine Schmelzpunktserniedrigung von 7°. Auch die spez. Drehung des Hydrierungsproduktes stimmt mit derjenigen der Nor-cedren-dicarbonsäure (— 39°) gut überein.

$$[\alpha]_D = -39,6^\circ \text{ (c = 3,1 in Methanol)}$$

Wird Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure mit Acetanhydrid 3 Stunden gekocht, so verbleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein Rückstand, der sich nicht mehr sublimieren lässt. Es dürfte ein polymeres Anhydrid vorliegen.

Oxydation der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

2 g Dehydro-säure wurden in 40 cm³ 2-proz. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 6,6 g Kaliumpermanganat in 70 cm³ heissem Wasser versetzt. Die Mischung wurde 1½ Stunden bei 75—80° gehalten. Sie enthielt dann meist noch etwas unverändertes Permanganat. Nach dem Abkühlen wurde Schwefeldioxyd bis zur Lösung des Mangandioxyds eingeleitet, dann mit Schwefelsäure auf Kongo angesäuert und kurz aufgeköcht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde im Perforator 12 Stunden mit Äther extrahiert. Es wurden so 1,16 g eines dickflüssigen Öls erhalten, das aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde und 680 mg einer in feinen, farblosen Nadeln krystallisierenden Säure ergab. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 142,5—143° erreicht. Ein Präparat wurde 12 Stunden über Phosphorpentoxyd, ein anderes über Calciumchlorid bei Zimmertemperatur getrocknet. Beide entsprachen dann der Zusammensetzung C₁₂H₂₀O₆.

$$[\alpha]_D = -35^\circ \text{ (c = 3,8 in Methanol)}$$

3,778; 3,703 mg Subst. gaben 7,661; 7,532 mg CO₂ und 2,632; 2,549 mg H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₆	Ber. C 55,37	H 7,75%
	Gef. „ 55,34; 55,51	„ 7,80; 7,69%

Eine Molekel Wasser wird beim weiteren Trocknen langsam abgegeben. 74,20 mg des Präparates wurden im Exsikkator über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Nach etwa 10 Wochen war mit 68,8 mg Gewichtskonstanz eingetreten. Der Gewichtsverlust entspricht einem Mol Wasser.

3,833 mg Subst. gaben 8,306 mg CO₂ und 2,571 mg H₂O
 6,240; 6,753 mg Subst. gaben bei der Titration 0,520; 0,547 cm³ 0,1-n. KOH
 $C_{12}H_{18}O_5$ Ber. C 59,49 H 7,49% Äqu.-Gew. 121,1
 Gef. „ 59,14 „ 7,51% „ „ 120,0; 123,5

p-Nitro-phenylhydrazon: 100 mg der Ketosäure, in 2 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 100 mg p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in 2 cm³ Wasser zusammengebracht. Es entstand sofort eine Fällung, die nach Stehen über Nacht abfiltriert wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol wurde ein Präparat vom konstanten Smp. 182—183° erhalten. Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,748 mg Subst. gaben 7,867 mg CO₂ und 2,041 mg H₂O
 1,848; 1,570 mg Subst. gaben 0,178; 0,152 cm³ N₂ (21°, 729 mm); (19°, 730 mm)
 $C_{18}H_{23}O_6N_3$ Ber. C 57,28 H 6,14 N 11,14%
 Gef. „ 57,28 „ 6,09 „ 10,73; 10,87%

Dimethylester der Keto-dicarbonsäure. Aus der reinen Säure mit Diazomethan hergestellt und durch Destillation gereinigt, zeigte der Ester folgende Konstanten:

Sdp. (1 mm) ca. 110°; $d_4^{20} = 1,100$; $n_D^{20} = 1,4643$;
 M_D für $C_{14}H_{20}O_5$ Ber. 67,97, Gef. 67,89
 $[\alpha]_D = +21^\circ$ ($c = 1,8$ in Methanol)

3,771; 3,575 mg Subst. gaben 8,611; 8,160 mg CO₂ und 2,768; 2,632 mg H₂O
 2,862 mg Subst. verbrauchten 6,308 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 $C_{14}H_{22}O_5$ Ber. C 62,20 H 8,20 OCH₃(2) 22,96%
 Gef. „ 62,32; 62,29 „ 8,22; 8,24 „ 22,79%

p-Nitro-phenylhydrazon. 100 mg Ester wurden mit 100 mg p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in verdünntem Methanol zusammengebracht. Es bildete sich rasch ein Krystallisat, das durch Umkrystallisieren auf den Smp. 106° gebracht werden konnte. Zur Analyse wurde 5 Stunden im Luftstrom bei 60° getrocknet.

3,840 mg Subst. gaben 8,344 mg CO₂ und 2,314 mg H₂O
 2,213 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N₂ (19°, 729 mm)
 $C_{20}H_{27}O_6N_3$ Ber. C 59,24 H 6,71 N 10,37%
 Gef. „ 59,30 „ 6,74 „ 10,38%

Oxydation der Keto-dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ mit Bleitetraacetat.

3,0 g der Keto-dicarbonsäure wurden in wenig Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 9,0 g Bleitetraacetat (90-proz.) in 450 cm³ Eisessig versetzt. Nach 15 Stunden wurde noch kurz auf 70—80° erwärmt und darauf mit einer Lösung von 5,9 g Oxalsäure in wenig heissem Wasser versetzt. Nach der Abtrennung des Bleioxalats wurde der Eisessig im Vakuum weitgehend abgedampft. Nun wurde der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers verblieb eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die zur Abtrennung der letzten Anteile von Oxalsäure in Petroläther aufgenommen wurde. Der Rückstand der Petroläther-Lösung,

2,21 g, wurde im Hochvakuum destilliert, wobei der Hauptanteil bei 125° überging. Die Fraktion zeigt folgende Konstanten und Analysenwerte:

$n_D^{20} = 1,4756$; $d_4^{20} = 1,0977$; $[\alpha]_D = -22,9^\circ$; $-22,9^\circ$ ($c = 2,4$; 0,9 in Methanol); M_D $C_{11}H_{16}O_3$ Ber. 50,26 Gef. 50,37

3,740; 3,717 mg Subst. gaben 9,238; 9,192 mg CO_2 und 2,743; 2,758 mg H_2O
6,572 mg Subst. verbrauchten 6,316 cm^3 0,01-n. KOH

$C_{11}H_{16}O_3$ Ber. C 67,32 H 8,22 Äqu.-Gew. 98,1
Gef. „ 67,41; 67,49 „ 8,21; 8,30% „ „ 104,1

Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. 100 mg des Dicarbonsäureanhydrids wurden mit 2 cm^3 verdünnter Natriumcarbonat-Lösung bis zur vollständigen Auflösung einige Minuten gekocht. Nach dem Ansäuern krystallisierte die Dicarbonsäure beim Erkalten aus. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt sie einen Smp. von 88,5—89°.

$[\alpha]_D^{14} = +13^\circ$; $+17,9^\circ$ ($c = 0,6$; 1,15 in Methanol)
 $= -4,9^\circ$ ($c = 1,33$ in Chloroform)

3,722; 3,764 mg Subst. gaben 8,392; 8,462 mg CO_2 und 2,811; 2,899 mg H_2O
6,457 mg Subst. verbrauchten 6,243 cm^3 0,01-n. KOH

$C_{11}H_{18}O_4$ Ber. C 61,66 H 8,47% Äqu.-Gew. 107,1
Gef. „ 61,53; 61,35 „ 8,45; 8,62% „ „ 103,4

Die Säure lässt sich bei 85° und 0,001 mm ohne Anhydridbildung sublimieren.

Dimethyl-ester. Die reine Säure wurde mit Diazomethan verestert und der Ester durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Sdp. ca. 80°. $n_D^{20} = 1,4588$; $d_4^{20} = 1,0593$; M_D für $C_{13}H_{22}O_4$ Ber. 63,34, Gef. 62,51

$[\alpha]_D^{23} = +26,3^\circ$ ($c = 0,857$ in Methanol)

3,748 mg Subst. gaben 8,83 mg CO_2 und 3,115 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_4$ Ber. C 64,43 H 9,15%
Gef. „ 64,29 „ 9,30%

Oxydation der Keto-dicarbonsäure mit alkalischem Wasserstoffperoxyd.

1,0 g der Ketosäure wurde in 20 cm^3 Wasser und 550 mg Kalilauge gelöst und mit kleinen Portionen von 30-proz. Wasserstoffperoxyd (total 20 cm^3) unter schwachem Erwärmen oxydiert. Die angesäuerte Lösung wurde dann ergiebig mit Äther extrahiert und der dickflüssige Extrakt aus wenig Wasser umkrystallisiert. Man erhält die gleiche Dicarbonsäure (140 mg) wie bei der Oxydation mit Bleitetraacetat, allerdings in weniger reiner Form und mit schlechteren Ausbeuten.

Versuch zur Cyclisierung der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$.

100 mg der Dicarbonsäure und 50 mg Calciumoxyd wurden im Metallbad auf 260° erhitzt und die Temperatur langsam auf 320° gesteigert. Es entwichen nur Spuren von Kohlendioxyd. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert, wobei 75 mg eines dünnflüssigen Öls erhalten wurden, das durch Brechung, spez. Drehung und auf Grund des Schmelzpunktes des Verseifungsproduktes als Dicarbonsäureanhydrid identifiziert werden konnte.

Lacton-carbonsäure $C_{11}H_{16}O_4$.

430 mg des Anhydrids der Dicarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ wurden mit 670 mg Phosphortribromid 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurden 0,5 cm^3 Brom zugegeben und 45 Minuten am Rück-

Verseifungsversuche

	Methylester von	Lauge -n.	Dauer Std.	Einw.	Laugeverbr. in cm ³ 0,1-n.	Äquiv. verseift
1	Nor-cedren-dicarbonsäure, Diester. IVa	0,5	5	26,827	1,132	1,13
2	Nor-cedren-dicarbonsäure, Diester. IVa	1	20	25,550	1,388	1,45
3	Nor-cedren-dicarbonsäure, Monoester Smp. 99,5° IVb .	0,5	16	21,147	1,047	1,98
4	Nor-cedren-dicarbonsäure, Monoester Smp. 131° IVc. .	0,5	16	12,861	0,640	1,27
5	Monocarbonsäure C ₁₂ H ₁₈ O ₂ IX	0,5	16	32,740	1,272	0,81
6	Monocarbonsäure C ₁₂ H ₂₀ O ₂ (Hydrierungsprodukt von IX)	0,5	16	26,180	0,414	0,33
7	Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure, Diester XII	0,5	5	22,660	1,381	1,63
8	Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure, Diester XII	1	20	27,948	1,983	1,89
9	Keto-disäure C ₁₂ H ₁₈ O ₅ XIV	0,5	15	20,291	1,373	1,83
10	Dicarbonsäure C ₁₁ H ₁₈ O ₄ XVII bzw. XVIII	0,1	20	24,223	0,986	0,99
11	Dicarbonsäure C ₁₁ H ₁₈ O ₄	0,5	5	25,753	1,408	1,32
12	Dicarbonsäure C ₁₁ H ₁₈ O ₄	0,5	18	20,806	1,299	1,51
13	Dicarbonsäure C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1	20	23,787	1,793	1,83

fluss gekocht. Die Brömwasserstoffentwicklung war anfänglich sehr kräftig und hielt bis zum Schluss an. Durch das Bromierungs-kölbchen wurde nun kurze Zeit trockener Stickstoff durchgeblasen, bis alles überschüssige Brom entfernt war. Nun wurden 4 cm³ Methanol zugegeben und 40 Minuten am Rückfluss gekocht. Der nach Abdampfen des Methanols erhaltene Rohester wurde destilliert und das Rohdestillat darauf einer Fraktionierung unterworfen. Die am höchsten siedende Fraktion, deren Bromgehalt noch etwas unter dem theoretisch zu erwartenden lag, wurde mit methanolischer Lauge verseift. Dabei konnte eine krystallisierte Säure erhalten werden, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol einen Smp. von 187° zeigte.

3,496 mg Subst. gaben 7,972 mg CO₂ und 2,372 mg H₂O

3,758 mg Subst. verbrauchten 3,719 cm³ 0,01-n. KOH

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 62,25 H 7,60% Äqu.-Gew. 106,1

Gef. „ 62,23 „ 7,59% „ „ 101,0

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

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

140. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

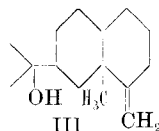
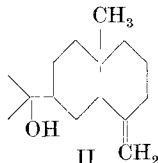
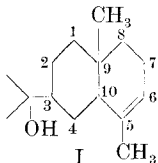
(56. Mitteilung ¹⁾).

Über den Abbau des Dihydro-eudesmols mit Chromsäure

von **L. Ruzicka**, **Pl. A. Plattner** und **A. Fürst**.

(15. IX. 42.)

Der weitverbreitete Sesquiterpenalkohol Eudesmol C₁₅H₂₆O gehört zu den wenigen gut untersuchten Sesquiterpen-Verbindungen. Wie es so häufig in der Terpenchemie beobachtet wird, muss auf Grund der Abbauresultate auch das Eudesmol als ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Alkoholen (I und II) betrachtet werden, die von *Ruzicka*, *Wind* und *Koolhaas*²⁾ als α- und β-Eudesmol bezeichnet wurden.



¹⁾ 55. Mitt. Helv. **25**, 1345 (1942).

²⁾ Helv. **14**, 1132 (1931).