Zur Kenntnis des Cedrens

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Gerhard W. Kusserow
aus Oakland, California (USA)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka
Korreferent: Herr P.-D. Dr. Pl. A. Plattner

ZÜRICH 1948
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	9
Cedren und seine Derivate	11
Eigene Arbeiten über Cedren	17
Experimenteller Teil	27

Leer - Vide - Empty

Gewidmet dem Andenken meines Vaters
Reinhold Ernst Kusserow, Ph. Dr.

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. *L. Ruzicka* und Herrn P.-D. Dr. *Pl. A. Plattner,* unter deren Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, danke ich bestens für ihre wertvolle Hilfe.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Der Name Sesquiterpen im engeren Sinne wird für diejenigen Bestandteile der Pflanzenöle gebraucht, die die Bruttoformel $C_{15}H_{24}$ aufweisen. Die Strukturformeln aller bis jetzt genauer bekannten Verbindungen dieser Klasse können in Isoprenreste aufgeteilt werden. Die Hypothese, dass alle Therpene diese Bedingung erfüllen, wird als Isoprenregel bezeichnet und hat die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen wesentlich erleichtert.

Man kennt aliphatische, mono-, bi- und tricyclische Sesquiterpene, die dementsprechend vier, drei, zwei oder nur eine Doppelbindung im Molekül besitzen. Die Anzahl der Ringe und Doppelbindungen eines Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffes kann man aus der Dichte und Brechung, bzw. der Molekular-Refraktion, bestimmen.

Am eingehendsten untersucht worden sind die bicyclischen Sesquiterpene, da die Konstitution mancher Verbindungen dieser Reihe verhältnismässig leicht durch Dehydrierung aufgeklärt werden konnte. Zu diesen gehören z. B. Cadinen, Eudesmol, Guajol und Vetivon, deren Grundkohlenwasserstoffe Cadalin [1]), Eudalin [2]), Guaj-azulen [3]) und Vetiv-azulen [4]) sind.

Grossen Schwierigkeiten begegnet dagegen die Konstitutionsaufklärung derjenigen Stoffe, die nicht dehydriert werden können. Obwohl z. B. das bicyclische Caryophyllen [5]) schon sehr eingehend untersucht wurde, sind die Kenntnisse über seine Konstitution noch recht bescheiden.

---

[1]) *Ruzicka* und *Stoll,* Helv. 7, 84 (1934).

[2]) *Ruzicka* und *Capato,* Helv. 453, 62 (1927).

[3]) *Plattner* und *Lemay,* Helv. 23, 897 (1940); *Plattner* und *Magyar,* Helv. 24, 191 (1941).

[4]) *Ruzicka* und *Haagen-Smit,* Helv. 14, 1122 (1931).

[5]) *Ruzicka, Zimmermann* und *Huber,* Helv. 19, 343 (1936).

Auch von den tricyclischen Sesquiterpenen sind fast nur diejenigen genauer bekannt, die bei der Dehydrierung unter Aufsprengung eines Ringes in die entsprechenden bicyclischen Grundkohlenwasserstoffe übergehen.

So geht beispielsweise Copaën in Cadalin [6]) über, und Aromadendren [7]) und Gurjunen [8]) geben bei der Dehydrierung Guajazulen.

Die Schwierigkeiten der Konstitutionsaufklärung nach den gewöhnlichen oxydativen Abbaumethoden gehen am besten daraus hervor, dass nur ein nichtdehydrierbares, tricyclisches Sesquiterpen, das α-Santalen [9]), genau bekannt ist.

Die Konstitutionsaufklärung eines weiteren tricyclischen Sesquiterpens, des Cedrens, ist das Ziel das vorliegenden Arbeit.

---

[6]) *Schimmels* Report, 1914, April 5, 48.

[7]) *Naves* und *Perrotet,* Helv. 23, 912 (1940).

[8]) *Pfau* und *Plattner,* Helv. 19, 858, 867, 872 (1936).

[9]) *Semmler* B. 40, 3102 (1907); B. 47, 1153 (1914).

Cedren und seine Derivate

Der Sesquiterpenkohlenwasserstoff Cedren $C_{15}H_{24}$ bildet den Hauptbestandteil des Cedernholzöls, das in ca. 3-proz. Ausbeute aus dem Holz von Juniperus virginiana durch Wasserdampfdestillation gewonnen wird.

Als erster hat *Walter*[1]) Cedren im Jahre 1841 isoliert und beschrieben. Gleichzeitig gelang es ihm, ein Öl mit ähnlichen Eigenschaften aus „Cedern-Campher" oder Cedrol durch Abspaltung von Wasser herzustellen. Cedrol ist ein kristallisierter Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vom Smp. 86°, der sowohl aus Cypressen- wie auch aus Cedernöl gewonnen werden kann. Wie später *Semmler*[2]) bewiesen hat, ist das aus Cedrol hergestellte Cedren mit dem natürlichen weitgehend identisch.

Cedren ist ein fast farbloses Öl vom Sdp. 264° bei 720 mm und 121° bei 12 mm. Aus der Dichte und Brechung, bzw. der Molekularrefraktion, kann man schliessen, dass Cedren tricyclisch ist und eine Doppelbindung enthält.

Natürliches Cedren hat eine Drehung von etwa —53°, während das aus Cedrol gewonnene Produkt eine Drehung von —83° aufweist. Wie es in der Sesquiterpen-Reihe oft beobachtet wird, sind demnach auch diese Präparate Gemische wechselnder Zusammensetzung von verschiedenen Isomeren.

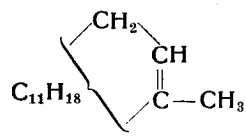
Rousset[3]) hat im Jahre 1897 Cedren mit Chromsäure zu einem Keton „Cedron" oxydiert, für welches er die Formel $C_{15}H_{24}O$ angab. Später wurde jedoch festgestellt, dass die Bruttoformel $C_{15}H_{22}O$ richtig ist, und es ist deshalb wohl angezeigt, das Produkt als „Cedrenon" zu bezeichnen. Durch Oxyda-

---

[1]) A. **39**, 247 (1841); **48**, 35 (1843).
[2]) B. **40**, 3523 (1907); **45**, 355 (1912).
[3]) Bull. Soc. Chim. (II), **17**, 485 (1897).

tion mit seleniger Säure hat *Treibs* [4]) aus Cedren einen Aldehyd von der gleichen Bruttoformel $C_{15}H_{22}O$ erhalten. Sowohl die beiden entsprechenden Alkohole als auch die aus dem Aldehyd entstehende Monocarbonsäure sind bekannt. Mit Permanganat schwach oxydiert, liefert Cedren ein Glycol $C_{15}H_{26}O_2$ [5]).

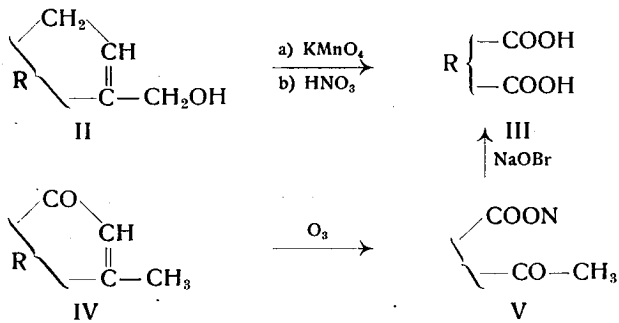
Auf Grund der bekannten Umsetzungen kann die Bruttoformel des Cedrens folgendermassen aufgelöst werden (I).



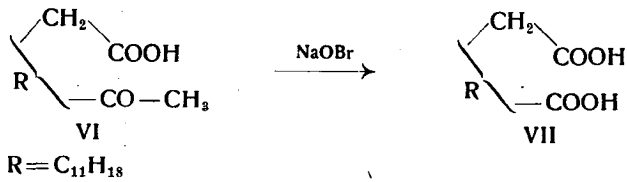
I

Aus dem primären Alkohol (II) $C_{15}H_{21}O$, der nach *Treibs* [4]) durch Oxydation von Cedren mit Selendioxyd erhalten wird, kann durch Behandlung mit Permanganat die Nor-cedren-dicarbonsäure (III) $C_{13}H_{20}O_4$ erhalten werden, die man durch Ozonisierung des Cedrenons (IV) zur Nor-cedren-keto-säure (V) und deren Oxydation mit Bromlauge erhält [6]).

Bei der Ozonisierung des Cedrens erhielten ferner *Ruzicka* und *Van Melsen* [6]) eine Cedren-keto-säure (VI) und daraus eine Cedren-dicarbonsäure (VII).



[4]) *Treibs,* B. **70**, 2060 (1937).
[5]) *Semmler*, B. **40**, 3522 (1907); **45**, 355 (1912).
[6]) *Ruzicka* und *Van Melsen,* A. **471**, 40 (1929).



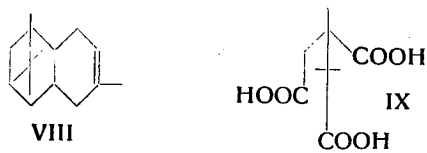
VI VII

$R = C_{11}H_{18}$

Im folgenden sind nun diejenigen Befunde diskutiert, welche Anhaltspunkte über die Konstitution des verbleibenden Restes $C_{11}H_{18}$ geben können.

Nach *Ruzicka* und *Van Melsen* [6]) kann man durch Umsetzung von Nor-cedren-dicarbonsäure-dimethyl-ester mit Methyl-magnesium-jodid ein Ester-carbinol erhalten, dessen Oxydation mit Chromsäure eine Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ ergibt. Es ist bis jetzt jedoch nicht gelungen, diese Säure nochmals herzustellen, die seinerzeit als Dimethylester isoliert und analysiert wurde.

Die Schlussfolgerungen auf die Konstitution des Restes $C_{11}H_{18}$, die aus der Existenz dieses als Cedro-camphersäure bezeichneten Produktes gezogen wurden, sind deshalb noch unsicher (vgl. Formel (VIII) des Cedrens).



VIII IX

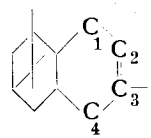
Energische Oxydationen von Cedren haben verhältnismässig niedrig-molekulare Di- und Tricarbon-säuren geliefert. *Deussen* [7]) und auch *Treibs* [8]) haben mittels einer Reihe verschiedener Oxydationsmittel (u. a. Salpetersäure, Braunstein in verdünnter Schwefelsäure und Permanganat) Camphoronsäure (IX), Trimethyl-bernsteinsäure, asym. Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethylmalonsäure isoliert. *Deussen* hat auch o-Phthalsäure erhalten [7]). Nach den experimentellen Angaben kann die Isolierung von Camphoronsäure nicht als vollständig gesichert gelten. Alle anderen Spaltstücke sind dagegen eindeutig und scharf nachgewiesen

[7]) J. pr. [2] **117**, 297 (1927).
[8]) *Treibs*, B. **68**, 1041 (1935).

worden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass o-Phthalsäure von *Deussen*[7]) aus einem Cedren erhalten wurde, das nicht aus festem Cedrol hergestellt worden war, während die Oxydationsresultate von *Treibs* an aus festem Cedrol hergestellten Kohlenwasserstoffen kontrolliert wurden.

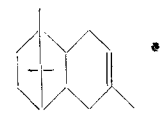
Dehydrierungen mit Schwefel und Selen, welche, wie bekannt, bei anderen Terpenen mit grossem Erfolg angewandt worden sind, haben bei Cedren zu keinen charakteristischen Produkten geführt. Dagegen wurde bei einer Dehydrierung mit Nickel bei Temperaturen zwischen 420° und 450° in bis 30-proz. Ausbeute p-Cymol erhalten[8]). Schlussfolgerungen, die zu einer Konstitutionsaufklärung dienen, dürfen aber bei einer solchen Dehydrierung nicht ohne weiteres gemacht werden.

Auf Grund ihrer Resultate haben *Ruzicka* und *Jutassy*[9]) einerseits und *Semmler*[10]) anderseits für Cedren die Formeln (X) resp. (XI) vorgeschlagen.



B A

X



B A

XI

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Formel (X) keine Erklärung gibt für die Bildung von Camphoronsäure, die allerdings, wie erwähnt, nicht streng feststeht. Anderseits steht die Formel (XI) mit der Isolierung der Cedrocamphersäure in Widerspruch, da aus (XI) an Stelle derselben eine der bekannten Camphersäuren entstehen müsste.

Es soll nun im folgenden untersucht werden, wie weit die übrigen Beobachtungen beim Abbau des Cedrens mit Formel (X) resp. (XI) in Einklang stehen.

Eine der Carboxylgruppen der Nor-cedren-dicarbonsäure (III) ist sehr schwer verseifbar und lässt sich auch nicht mit Methyl-

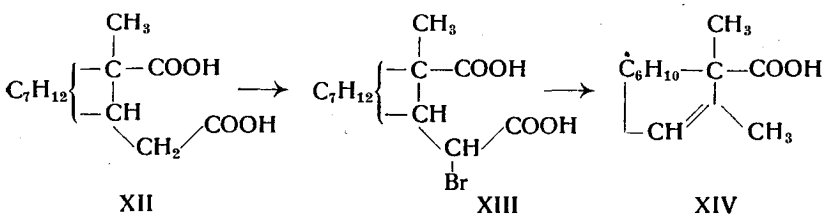
---

[9]) Helv. **19**, 322 (1936).
[10]) B. **47**, 2558 (1914).

magnesium-jodid umsetzen. Es ist daher anzunehmen, dass diese Carboxylgruppe tertiär ist, oder zumindest in einer stark gehinderten Stellung an einem Ring liegt, eine Forderung, die sowohl von (X) als auch von (XI) erfüllt wird.

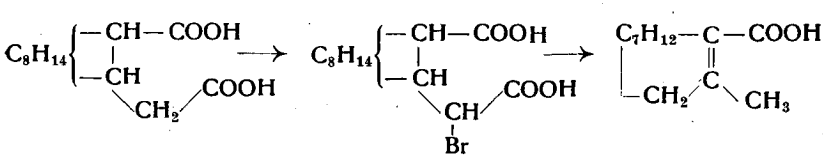
Wenn man Nor-cedren-dicarbonsäure zur Monobromsäure bromiert und dann dieselbe mit verd. Lauge behandelt, so erhält man unter Verlust von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd eine ungesättigte Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ [11]).

Da auch die Carboxylgruppe der C_{12}-Säure recht schwer verseifbar ist, so vermuteten *Ruzicka* und *Van Melsen* [11]), dass bei dieser Umwandlung die leicht verseifbare Carboxylgruppe der Nor-cedren-dicarbonsäure abgespalten worden sei, und formulierten den Vorgang folgendermassen (XII—XIV resp. XV—XVII).



XII XIII XIV

oder



XV XVI XVII

Die Bromabspaltung und die Decarboxylierung der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure gehen in sehr schwach alkalischer Lösung gleichzeitig und leicht vor sich.

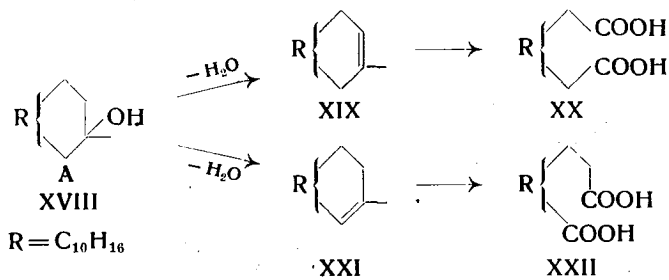
Für eine bromierte Säure der Formeln XIII oder XVI ist ein solches Verhalten aber nach Analogien nicht zu erwarten. Wir werden später (vgl. Seite 21) diesem Vorgang eine andere Deutung geben.

---

[11]) *Ruzicka* und *Van Melsen*, A. 471, 40 (1929).

Von *Semmler*[12]) und später von *Treibs*[13]) wurden durch Oxydation von Cedren mit Permanganat zwei isomere Cedrenketosäuren $C_{15}H_{24}O_3$ erhalten, die durch Oxydation mit Bromlauge in zwei isomere Cedren-dicarbon-säuren der Bruttoformel $C_{14}H_{22}O_4$ (Smp. 182 und 210°) übergingen.

Da die Annahme ohne weiteres erlaubt ist, dass sowohl das natürliche als auch das künstliche aus Cedrol (XVIII) hergestellte Cedren ein Gemisch der Isomeren (XIX) und (XXI) darstellt, so könnten diesen Isomeren Cedren-dicarbon-säuren die Formeln (XX) resp. (XXII) zukommen. *Treibs*[13]) neigt jedoch der Ansicht zu, dass die beiden Säuren cis-trans-Isomere seien.



Sollte diese Schlussfolgerung richtig sein, so ergäbe sich daraus, dass wenigstens eines der beiden Carboxyle als sekundäres Carboxyl an einem Ringe stehen müsste, da nur in diesem Falle eine eventuelle cis-trans-Umlagerung im Verlaufe der Oxydation und der Aufarbeitung möglich erscheint. In diesem Falle müsste allerdings Ring A des Cedrens als Fünfring formuliert werden.

---

[12]) B. **40**, 3523 (1907); B. **45**, 355, 791, 1389, 1556 (1912).
[13]) B. **68**, 1041 (1935).

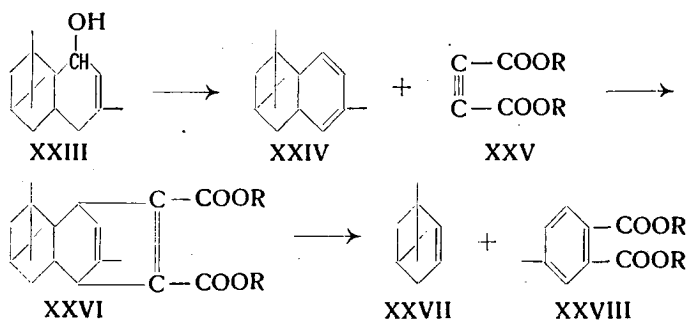
Eigene Arbeiten über Cedren

Im vorhergehenden Abschnitt sind die Kenntnisse, die man zu Beginn dieser Arbeit über die Konstitution des Cedrens besass, kurz zusammengefasst.

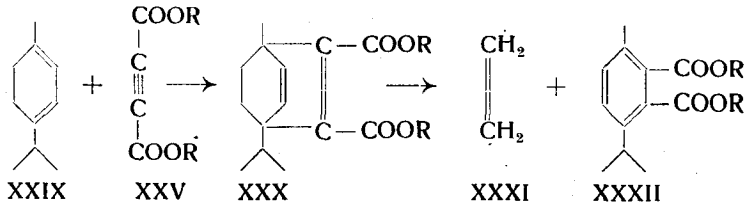
Im Bestreben, die Konstitutionsaufklärung dieses Sesquiterpens weiter zu fördern, haben wir vorerst das erstmals von *Blumann* hergestellte Cedrenen [1]) näher untersucht.

Wenn man aus dem sekundären Cedrenol (XXIII) das nach *Blumann* dem Cedrenon (IV) entspricht, mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet, erhält man einen Kohlenwasserstoff mit zwei konjugierten Doppelbindungen, das Cedrenen $C_{15}H_{22}$ (XXIV).

Blumann [1]) hat angenommen, dass die Doppelbindungen des Cedrenens im Sinne der Formel (XXIV) beide in einem Sechsring liegen dürften. Sollte dies der Fall sein, so müsste eine Dienanlagerung von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester an Cedrenen ein Produkt der Formel (XXVI) ergeben. Die entstehende Verbindung sollte sich thermisch in ein Methyl-o-phthalsäure- (XXVIII) und ein Äthylen-derivat (XXVII) spalten lassen, wie es nach Alder [3]) bei analogen Terpenen der Fall ist. Formeln (XXIV) bis (XXVIII) zeigen diese Umsetzungen für Cedren nach *Ruzicka* und *Jutassy* [2]) und Formeln (XXIX) bis (XXXII) für Terpinen [3]).



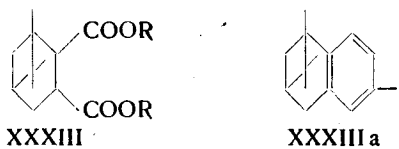
[1]) *Blumann*, B. 64, 1540 (1931).
[2]) Helv. 19, 322 (1936).
[3]) B. 70, 1364 (1937).



Man könnte also erwarten, in dieser Weise aus Cedren ein bicyclisches Terpen zu erhalten, dessen weitere Konstitutionsaufklärung wohl nicht allzu grosse Schwierigkeiten bieten würde.

Wir hofften ferner durch Oxydation des Cedrenens zu einer Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_4$ (XXXIII) zu gelangen und damit die Beziehung eines weiteren C-Atoms zu seiner Umgebung festzulegen.

Ein dritter Weg, durch Untersuchung des Cedrenens die Konstitutionsaufklärung des Cedrens wesentlich zu fördern, lag in der eventuellen Möglichkeit, den Ring A vollständig zu dehydrieren. Verbindungen solcher Konstitution (XXXIIIa) sind sterisch durchaus denkbar.



Als Ausgangsmaterial wurde sowohl künstliches, d. h. aus Cedrol gemachtes Cedren, als auch das natürliche Produkt verwendet. Aus beiden Ausgangsmaterialien wurde durch Oxydation mit Sauerstoff das feste sekundäre Cedrenol vom Smp. 103,5° bis 104° erhalten, das durch Wasserabspaltung das Cedrenen ergibt [4]).

Die Anlagerung von Acetylen-dicarbonsäure-ester an Cedrenen gibt, allerdings mit schlechter Ausbeute, ein Produkt der erwarteten Zusammensetzung $C_{21}H_{28}O_4$. Nebenbei bilden sich grössere Mengen des bereits von *Blumann* [4]) beschriebenen po-

[4]) *Blumann*, B. 64, 1540 (1931).

lymeren Cedrenens. Eine Hydrierung des Additionsproduktes zeigt, dass es zwei Doppelbindungen besitzt. Die Anlagerung scheint also in normaler Weise eingetreten zu sein. Die erwartete Spaltung beim Erhitzen dieses Produktes trat nicht ein. Es lässt sich ohne Vakuum unzersetzt destillieren. Entweder liegen also die Doppelbindungen des Cedrenens nicht im Sechsring A, oder es ist überhaupt kein Sechsring, sondern ein Fünfring vorhanden [5]).

Zur Charakterisierung des Cedrenens hat *Blumann* [4]) durch Anlagerung von Brom ein Dibromid hergestellt. Wir konnten dieses Dibromid in sozusagen quantitativer Ausbeute erhalten, woraus hervorgeht, dass Cedrenen vollständig einheitlich ist.

Nach *Blumann* verbraucht dieses Dibromid bei der Verseifung sehr rasch etwas mehr als 1 Mol alkalische Lauge. Das entstehende Produkt wurde aber nicht näher untersucht. Man könnte vermuten, dass hierbei, unter Bildung eines Benzolderivates, 2 Mol Bromwasserstoff abgespalten werden.

Unsere Versuche ergeben, dass der Austausch eines Bromatoms sehr leicht erfolgt, wobei in methylalkoholischer Lauge der Methyläther eines Mono-brom-cedrenens $C_{15}H_{22}Br—OCH_3$ entsteht. Die vollständige Abspaltung des zweiten Bromatoms gelang dagegen auch unter sehr energischen Bedingungen nicht. Auch dieser Befund steht in einigem Widerspruch zu den bisherigen Formulierungen.

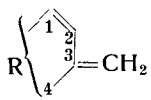
Es wurde nun versucht, die Lage der Doppelbindungen im Cedrenen durch Oxydation festzustellen. Da aus Cedrenen durch Permanganatbehandlung und Nachoxydation durch Salpetersäure in guter Ausbeute, unter Verlust von nur zwei Kohlenstoffatomen, die bekannte Nor-cedren-dicarbonsäure erhalten wurde, so muss eine Methylen-Doppelbindung vorhanden sein. Dem Cedrenen kommt demnach die Konstitution (XXXIV) zu.

Die Bildung eines normalen Dien-additionsproduktes aus einem Cedrenen dieser Formel scheint sterisch stark behindert. Es ist deshalb nicht wunderlich, dass an Stelle der Dien-addition

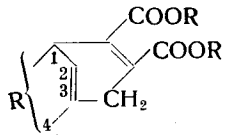
---

[5]) *Alder*, B. 70, 1364 (1937).

grösstenteils eine Ausweichreaktion (Bildung polymerer Cedrenene) eintritt. Ob dem isolierten Additionsprodukt die erwartete Formel (XXXV) zukommt, kann nicht entschieden werden. Es sei nur erwähnt, dass eine thermische Spaltung von (XXXV) nach den Erfahrungen von *Alder* [5]) nicht zu erwarten ist, was mit unseren Beobachtungen übereinstimmt.



XXXIV



XXXV

$R = C_{11}H_{18}$

Wenn dem Cedren eine der Formeln (X) und (XI) zukommen sollte, so ist es äusserst überraschend, dass die zweite Doppelbindung des Cedrenens sich in extracyclischer Lage befindet. Es sind keine sterischen Gründe dafür ersichtlich, dass diese neue Doppelbindung nicht die sonst immer bevorzugte cyclische Lage (zwischen C_4 und C_3) einnehmen könnte. Man wird deshalb zu der Vermutung geführt, dass Ring A vielleicht ein Fünfring sein könnte.

Ausgehend von dieser Überlegung haben wir die Cyclisierung der Cedren-dicarbonsäure vom Smp. 182 ^{0}, bzw. ihres Esters, erneut untersucht. Die Versuche zur Cyclisierung des Esters mit Natrium verliefen unbefriedigend.

Auch die Cyclisierung der Cedren-dicarbonsäure mit Acetanhydrid zum Keton gelang uns ebensowenig wie früher *Ruzicka* und *Van Melsen* [6]). Dagegen konnte, allerdings in geringer Ausbeute, ein kristallisiertes Anhydrid erhalten werden, von dem jedoch nicht feststeht, ob es monomolekular ist.

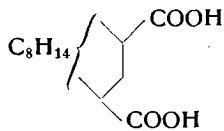
Diese Versuche bilden also eine gewisse Stütze der Formulierung von Ring A als Fünfring.

Nor-cedren-dicarbonsäure gibt, wie weiter gefunden wurde, mit Acetanhydrid sehr leicht ein gut kristallisiertes, stabiles An-

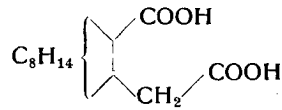
---

[6]) A. 471, 40 (1929).

hydrid, verhält sich demnach wie eine substituierte Bernsteinsäure. Allerdings können auf Grund dieses Befundes auch andere Formulierungen wie etwa (XXXVI) und (XXXVII) nicht ausgeschlossen werden.



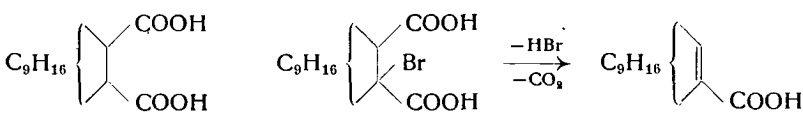
XXXVI



XXXVII

Es wurde ferner festgestellt, dass das Anhydrid der Nor-cedren-dicarbonsäure beim Verseifen wieder die ursprüngliche Dicarbonsäure zurückliefert. Diese Beobachtung kann vielleicht später für die Diskussion stereochemischer Fragen wichtig sein.

Es gibt aber auch noch andere Gründe, die für die Konstitution (XXXVIII) der Nor-cedren-dicarbonsäure sprechen. Wie bereits erwähnt wurde, kann aus Brom-nor-cedren-dicarbonsäure durch Behandlung mit verd. Alkali eine Monocarbonsäure C_{12} erhalten werden [6]). Während diese Reaktion mit den Formeln (XII) bis (XVII) erklärt werden kann, finden sich sehr nahe Analogien für ein solches Verhalten, z. B. bei der 2-Methyl-2-brombernsteinsäure, die bei der Behandlung mit Sodalösung in α-Methyl-acrylsäure übergeht [7]) [8]). Im Falle der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure (XXXVIIIa) wäre also der Übergang in die Säure C_{12} (XXXIX) folgendermassen zu formulieren:



XXXVIII XXXVIIIa XXXIX

Als Konsequenz ergibt sich, dass das abgespaltene Carboxyl dasjenige ist, welches in der Nor-cedren-dicarbonsäure schwer verseifbar war.

---

[7]) *Fittig* und *Landolt*, A. 188, 77 (1877).

[8]) Ein ähnliches Beispiel (Bromhydrozimtsäure): *Fittig* und *Binder*, A. 195, 137 (1879).

Es wurde deshalb auch die leicht herstellbare Säure C_{12} einer näheren Untersuchung unterworfen. Auf Grund ihres Absorptions-Spektrums muss nun aber angenommen werden, dass ihre Doppelbindung nicht in Konjugation zur Carboxylgruppe steht.

Da das Ringsystem B des Cedrens sehr wahrscheinlich einen Sechsring mit einer Brücke enthält und nach der neuvorgeschlagenen Formulierung das Brom-atom direkt an diesem Sechsring steht, so ist es aber sehr wohl möglich, dass gleichzeitig mit der Decarboxylierung eine weitere Umlagerung im Sinne einer *Wagner*'schen Umlagerung vor sich geht[9]). Dadurch würde erklärt, dass erstens die Säure C_{12} keine konjugierte Doppelbindung besitzt und zweitens das ursprünglich leicht verseifbare Carboxyl nun ziemlich schwer verseifbar geworden ist. Wir vermuten demnach, dass das Skelett der C_{12}-Säure von demjenigen der Norcedren-dicarbonsäure abweicht.

Es wurde nun versucht, die ungesättigte C_{12}-Säure weiter abzubauen. Da der Abbau durch Ozonisation nach *Ruzicka* und *Van Melsen*[10]) unübersichtliche Ergebnisse liefert, wurde versucht, die Doppelbindung des Esters mit Perbenzoesäure umzusetzen. Es gelang leicht, einen Oxydoester der C_{12}-Säure herzustellen und diesen in ein Gemisch kristallisierter Dioxy-ester aufzuspalten. Durch mühsames Umkristallisieren und durch Chromatographieren konnten schliesslich zwei Isomere vom Smp. 133° resp. 120° erhalten werden. Versuche, das Isomer-Gemisch des Dioxyesters mit Blei-tetra-acetat zu spalten, verliefen aber unbefriedigend, so dass diese Untersuchungen aufgegeben wurden.

Es wurde nun versucht, die Eliminierung des Brom-atoms, d. h. Bromwasserstoffabspaltung oder Austausch gegen Hydroxyl, am Ester der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure vorzunehmen. Man konnte dabei hoffen, die Decarboxylierung und die wahrscheinliche Umlagerung zu vermeiden.

Die Brom-nor-cedren-dicarbonsäure ist von *Ruzicka* und *Van Melsen*[10]) nicht sehr eingehend untersucht worden, und ihre Ester

---

[9]) *Wagner*, B. **31**, 690 (1898); *Meerwein*, B. 53, 1815 (1920).
[10]) A. **471**, 40 (1929).

waren bisher nicht bekannt. Der Dimethyl-ester konnte leicht durch Umsetzung der Säure mit Diazo-methan als langsam kristallisierendes Öl erhalten werden und liess sich durch Umkristallisieren aus Methanol gut reinigen.

Es wurde nun festgestellt, dass durch Verseifung dieses Diesters mit wässerigem Dioxan gleichzeitig drei Produkte erhalten werden können: erstens der Methylester der C_{12}-Säure, zweitens ein Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester der Bruttoformel $C_{15}H_{22}O_4$ und drittens ein Oxy-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester der Bruttoformel $C_{15}H_{24}O_5$. Da die Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure, die durch Verseifung des ungesättigten Esters erhalten wird, bei der Hydrierung wieder die Nor-cedren-dicarbonsäure liefert, hat bei ihrer Bildung keine Umlagerung stattgefunden. Sie eignet sich deshalb gut für weitere Untersuchungen, und es wurde nun eine bessere Methode zu ihrer Herstellung gesucht. Dabei hat sich die Abspaltung des Bromwasserstoffes aus Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester mit Kaliumacetat in Aceton als zweckmässig erwiesen. Nach dieser Methode wurde der ungesättigte Ester in bis 70-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Verseifung bildet dieser Ester in fast quantitativer Ausbeute die Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure vom Smp. 214°. Säure und Ester sind auf Grund des Absorptionsspektrums als α,β-ungesättigt anzusprechen.

Ozonisierungen der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure in Eisessig mit nachfolgender Veresterung mit Diazomethan lieferten ein Semicarbazon der Bruttoformel $C_{15}H_{25}O_5N_3$, jedoch nur in einer Ausbeute von höchstens 5 %.

Der Bruttoformel nach würde dieses Produkt einem Keto-dicarbonester $C_{14}H_{22}O_5$ entsprechen.

Eine alkalische Permanganat-Oxydation der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure in Wasser lieferte dagegen in guter Ausbeute (bis zu 70 %) eine monocyclische Keto-dicarbonsäure der Formel $C_{12}H_{18}O_5$, die als Monohydrat $C_{12}H_{20}O_6$ aus Wasser schön kristallisiert. Die Säure schmilzt nach dem Trocknen bei etwa 143°, konnte aber nicht ohne Zersetzung auf die wasserfreie Bruttoformel $C_{12}H_{18}O_5$ gebracht werden. Sie wurde durch Herstellung

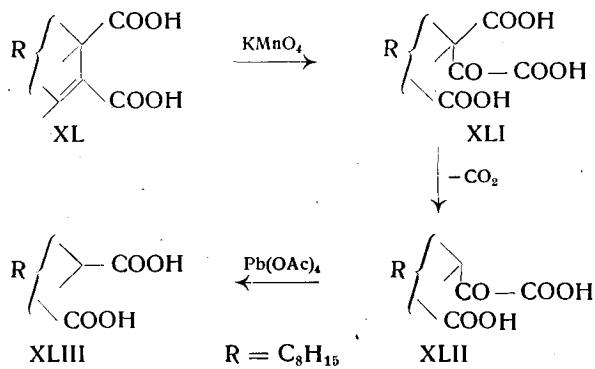
des p-Nitro-phenyl-hydrazons $C_{18}H_{23}O_6N_3$ vom Smp. 184° charakterisiert, das sich von der wasserfreien Formel ableitet. Der flüssige Dimethylester der Säure, der entweder mit Diazomethan oder über das Silbersalz hergestellt werden kann, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_4$ und gibt ein p-Nitro-phenyl-hydrazon vom Smp. 106° ($C_{20}H_{27}O_6N_3$).

Wird die Keto-dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ mit Blei-tetra-acetat oxydiert, so erhält man ein leicht flüssiges Anhydrid der Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_3$. Löst man dieses in heisser Sodalösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so lässt sich eine Dicarbonsäure der Formel $C_{11}H_{18}O_4$ vom Smp. 88° erhalten.

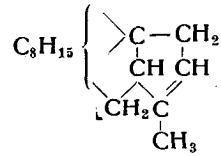
Diese Vorgänge lassen sich mit den früheren Formeln für Cedren (X resp. XI) wohl kaum erklären.

Auf Grund der Annahmen, dass erstens das schwerverseifbare Carboxyl der Nor-cedren-dicarbonsäure tertiär ist und die Säure selbst eine substituierte Bernsteinsäure sein dürfte und dass die Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure eine α, β-ungesättigte Säure ist, ergibt sich für letztere die Teilformel (XL).

An Hand dieser Teilformel lassen sich nun die Vorgänge bei der Permanganatoxydation erklären, wenn man annimmt, dass die an der Doppelbindung liegenden Kohlenstoffatome in eine Keto- und eine Karboxylgruppe übergehen und dass gleichzeitig eine Decarboxylierung stattfindet [Formeln (XL) bis XLIII)].

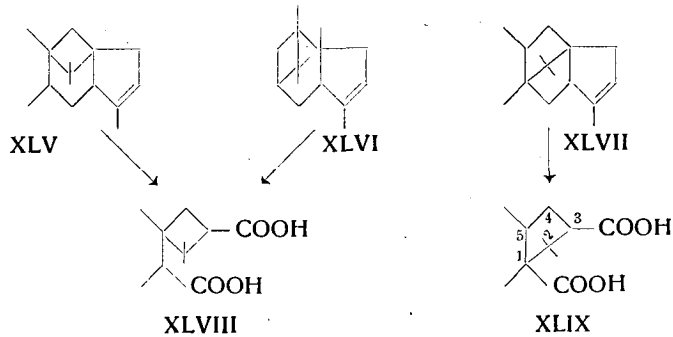


Es gäbe sich daraus die teilweise aufgelöste Formel (XLIV) für Cedren.



XLIV

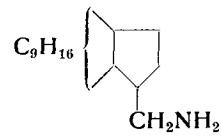
Wenn man ausserdem auf ein früheres Abbauprodukt, die Trimethyl-bernsteinsäure des Cedrens, zurückgreift und die Isoprenregel heranzieht, könnte man dem Cedren die Formeln (XLV), (XLVI) oder (XLVII) zuschreiben. Der Säure C_{11} käme dann die Konstitution (XLVIII resp. XLIX) zu, wobei (XLIX) eine 5-Methylcamphersäure ist. Diese Säuren sind nicht in der Literatur beschrieben.



Da bei früheren Dehydrierungen mit Schwefel, Selen oder Nickel aus Cedren kein Naphthalinderivat erhalten worden ist, wurde auch versucht, durch Dehydrierung eines am Ring A erweiterten Produktes einen Naphthalin-kohlenwasserstoff zu erhalten. Es wurde deshalb das primäre gesättigte Amin (L) (Smp. des Pikrats = 213—214°) hergestellt. Dieses wurde zur Ringerweiterung mit salpetriger Säure behandelt[11]). Bei den Dehydrierungsversuchen mit diesen umgelagerten Produkten wurde jedoch nur in einem von vier Versuchen eine kleine Menge eines Pikrats (Smp. ca. 87°) erhalten. Die Temperatur der Dehydrie-

[11]) *Demjanoff*, C. 1903, I. 328; C. 1904, I. 1214.

rung mit Palladiumkohle musste ausserdem bis auf 450—470° gesteigert werden, bevor die Wasserstoffentwicklung vollständig war. Es können also aus diesen Versuchen keine Schlussfolgerungen gezogen werden.



L

Im experimentellen Teil ist noch die Isolierung eines Dioxycedrenons ($C_{15}H_{24}O_3$) (Smp. 128°) erwähnt, das aus einem Nachlauf einer Cedren-Oxydation mit Chromsäure durch Nachoxydation mit Permanganat erhalten wurde. Diese Verbindung wurde als Semicarbazon (Smp. 181—182°) und als ein Mono-p-nitrobenzoat (Smp. 175°) charakterisiert.

Experimenteller Teil

1. Cedren aus Cedrol

100 g Cedrol (Smp. 80—82°) wurden mit der gleichen Menge 100-proz. Ameisensäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung trennte sich in zwei Schichten. Die Säureschicht wurde mit Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter vom Öl getrennt. Das Öl wurde mit Äther verdünnt und mit Sodalösung neutral gewaschen. Die Destillation des rohen Cedrens in einem Claisenkolben mit Vigreux-Kolonne gab die folgenden Werte:

Druck = 10 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	d_4^{20}	$n_D^{20(23,5°)}$ [2])	α_D^{20}
1.	155 — 157°	115 — 116°	11,9 g	0,9324	1,4983	— 83,7
2.	— 157°	— 116°	28,0 g	0,9326	1,4983	— 83,4
3.	— 158°	— 117°	24,5 g	0,9324	1,4983	— 83,3
4.	— 159°	— 118°	14,9 g	0,9322	1,4983	— 82,1
5.	— 174°	— 120°	3,5 g	0,9354	1,4984	— 78,1
	Rückstand		4 g			

2. Sekundäres Cedrenol aus Cedren [1])

Durch 1,27 kg natürlichen Cedrens und 260 g eines käuflichen Cobalt-Sikkativs wurde während 72 Stunden feuchter Sauerstoff

[1]) *Blumann*, B. 64, 1540 (1931).

[2]) Die in Klammern angegebene Zahl bedeutet die Temperatur, bei welcher die Bestimmung durchgeführt wurde. Als Umrechnungs-Faktor wurde 0,00045 pro 1 Grad eingesetzt.

durchgeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dabei auf 30—35° gehalten. Darauf wird mit Dampf destilliert, wobei das Sikkativ-Lösungsmittel, unverändertes Cedren und eine Reihe von Oxydationsprodukten destillierten. Der Rückstand war ein braunes Harz. Das Destillat, 1225 g, wurde in drei Teilen im Vakuum destilliert.

Erste Charge = 663 g; Druck = 11 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp	Gewicht	$n_D^{20(22,5°)}$
1.	109 — 133°	58 — 116°	130 g	1,4489
2.	— 137°	— 118°	121 g	1,4971
3.	— 137°	— 118°	108 g	1,4994
4.	— 139°	— 119°	132 g	1,5000
	Rückstand		170 g	

Jetzt wurde die Destillation unterbrochen und eine zweite Charge, die aus der zweiten Fraktion der Dampfdestillation bestand, dem Rückstand hinzugefügt.

Zweite Charge = 512 g; Druck = 11 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	$n_D^{20(23,5°)}$
1.	112 — 135°	40 — 116°	25 g	1,4515
2.	— 134°	— 118°	94 g	1,4988
3.	— 135°	— 118°	88 g	1,5005
4.	— 138°	— 119°	97 g	1,5005
5.	— 140°	— 120°	181 g	1,5015
6.	— 148°	— 122°	96 g	1,5025
	Rückstand		100 g	

Der Rückstand mit 50 g einer dritten festen Fraktion von der Dampfdestillation wurde in einem Wurstkolben destilliert.

Charge = 150 g; Druck = 11 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	$n_D^{20(23,5^0)}$
1.	150 — 160°	120 — 130°	19,7 g	1,5078
2.	— 161°	— 137°	37,8 g	1,5097
3.	— 165°	— 145°	32,1 g	fest
4.	— 174°	— 153°	24,6 g	fest
5.	— 220°	— 161°	20,6 g	1,5183
	Rückstand		13 g	

Die festen Fraktionen wurden auf einem Büchner-Trichter abgesaugt. Erhalten = ca. 35 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petrol-Äther bei —10° wurden 15 g sekundäres Cedrenol vom Smp. 103,5—104° erhalten.

Bei einer ähnlich durchgeführten Oxydation von zurückgewonnenem Cedren konnten aus 895 g Cedren nur 36 g einer Cedrenol-Fraktion gewonnen werden.

Aus 1070 g reinem künstlichem Cedren wurden dagegen 129 g abgepresstes Cedrenol gewonnen, das nach zweimaligem Umkristallisieren 89 g reines Cedrenol Smp. 103—104° gab.

3. Cedrenen

6,7 g Cedrenol wurden eine halbe Stunde mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser und Äther wurde mit Natriumbicarbonat neutral gewaschen. Aus der Ätherlösung wurden 5 g rohes Cedrenen erhalten. Bei der ersten Destillation destillierten 4,4 g zwischen 113° und 120° bei 9 mm.

Die zweite Destillation wurde in einem Claisenkolben mit Vigreux-Kolonne ausgeführt. Sie gab die folgenden Werte:

Druck = 11 mm; Charge = 4,4 g.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{21}$
1.	175 — 200°	116 — 118,5°	1,92 g	1,5202	0,9432	+ 138
2.	200 — 250°	— 122,5°	1,80 g	1,5195	0,9453	+ 132

Die Analyse der ersten Fraktion stimmte auf $C_{15}H_{22}$. Das Spektrum zeigte ein Absorptionsmaximum bei 2420 Å, log $\varepsilon = 4{,}2$.

M_D Ber. für $C_{15}H_{22}$ $\overline{\overline{2}}$ = 63,83; M_D Gef. = 65,19; E M_D = 1,36.

3,672 mg Substanz gaben 12,000 mg CO_2 und 3,614 mg H_2O

$C_{15}H_{22}$	Ber.	C 89,04	H 10,96%
	Gef.	C 89,11	H 11,01%

4. Cedrenendibromid

1,0 g Cedrenen und 0,80 g Brom wurden in je 5 g $CHCl_3$ gelöst und die Bromlösung bei —10° zur Cedrenenlösung langsam zugefügt. Nach sorgfältigem Verdampfen des Chloroforms wurden 1,58 g einer gelben dickflüssigen Substanz erhalten, die bald kristallisierte (Ausbeute 88 %). Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Smp. konstant bei 90°—91°. Erhalten wurden 0,36 g.

Wenn mit frischdestilliertem Chloroform und frischem Cedrenen unter CO_2 Kohlensäure gearbeitet wurde, war die Ausbeute an Cedrenendibromid quantitativ.

3,711 mg Substanz gaben 6,772 mg CO_2 und 2,022 mg H_2O
5,184 mg Substanz gaben 5,398 mg AgBr

$C_{15}H_{22}Br_2$	Ber.	C 49,74	H 6,12	Br 44,06%
	Gef.	C 49,77	H 6,10	Br 44,31%

5. Darstellung von Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester

Mehrere Versuche einer Bromierung der Fumarsäure in Wasser nach „Organic Synthesis" sind nicht gelungen. Dagegen erfolgte die Bromierung in Eisessig, nach *Ruggli* [3]), glatt.

a) Dibromfumarsäure (Ruggli).

50 g Fumarsäure wurden in einer Flasche mit 25 cmm Brom und 50 ccm Eisessig 8 Stunden in einem Wasserbad erhitzt. Am

[3]) Helv. 3, 599 (1920).

besten verwendet man dazu eine Bierflasche, die in einem genügend grossen Dampfbad erhitzt wird, so dass sie vollständig mit Dampf umhüllt ist. Nach langsamer Abkühlung wurden die Klumpen zerbrochen, abgenutscht und mit 75 ccm Eisessig gewaschen. Die Dibromfumarsäure wurde auf dem Dampfbad getrocknet, bis sie farblos und geruchlos war.

b) Acetylen-dicarbonsäureester.

100 g der bromierten Säure wurden 1½ Stunden mit mehr als 4,4 Mol Kalilauge in 95 % Methanol gekocht. Nach Abkühlen wird das Salzgemisch noch mit 200 ccm Methanol gewaschen. Das Salzgemisch wird dann auf Filtrierpapier getrocknet und in 270 ccm Wasser gelöst. Mit 9 ccm Schwefelsäure in 30 ccm Wasser wurde das saure Kalisalz der Acetylendicarbonsäure gefällt. Es wurde nach dreistündigem Stehen abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Die folgenden Ausbeuten wurden erhalten:

50 g Fumarsäure gaben 85 g Dibromfumarsäure, woraus man 46,7 g KOOC = COOH erhielt.

Zur Veresterung wurden 20 g des sauren Kalisalzes, 50 g Schwefelsäure und 80 g Methanol drei Stunden gekocht. Nach gewöhnlicher Aufarbeitung wurde der Diester destilliert, wobei er zwischen 85—88° bei 12 mm siedete. Erhalten wurden 7,6 g, $n_D^{20} = 1{,}4477$, $d^{20} = 1{,}163$.

4,768 mg Substanz gaben 8,884 mg CO_2 und 1,988 mg H_2O

$C_6H_6O_4$	Ber.	C 50,7	H 4,2 %
	Gef.	C 50,81	H 4,66 %

6. Additionsprodukt aus Cedrenen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester

1,20 g Cedrenen wurden mit 0,85 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester fünf Stunden in einem Bombenrohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgewaschen und bei 14 mm destilliert:

	Dest. Temp.	Gewicht	$n_D^{20(19^0)}$
1.	92 — 118⁰	0,87 g	1,5032
2.	206 — 212⁰	0,20 g	fest
	Rückstand	0,55 g	

Die feste Fraktion wurde zwei Mal aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei 50 mg eines bei 128,5—130,5 ⁰ schmelzenden Produktes erhalten wurden. Der Analyse nach liegt ein noch unreines Anlagerungsprodukt vor.

2,923 mg Substanz gaben 7,845 mg CO_2 und 2,255 mg H_2O
2,739 mg Substanz gaben 7,378 mg CO_2 und 2,058 mg H_2O

$C_{21}H_{28}O_4$ Ber. C 73,3 H 8,1 %
Gef. C 73,19 H 8,63 %
Gef. C 73,45 H 8,41 %

4,298 mg Substanz verbr. 7,454 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$
Gef. 17,93 % OCH_3
Ber. Für 1 OCH_3 = 9,00 %

Bei anderen ähnlichen Versuchen wurden bei der Destillation 30 % Vorlauf, 35 % Additionsprodukt und 25 % Rückstand erhalten. Aus 11 g rohem Additionsprodukt erhielt man beim Umkristallisieren aus Methanol die folgenden Ausbeuten:

1 Mal Umkt.	5,1 g	Smp. 120 — 130⁰
2 Mal Umkt.	3,6 g	Smp. 130 — 132⁰
3 Mal Umkt.	3,1 g	Smp. 131,5 — 132⁰
4. Mal Umkt.	2,9 g	Smp. 131,7 — 132,2⁰

Einige Kristalle der letzten Fraktion wurden bei 100 ⁰ sublimiert, wobei der Smp. auf 132—132,5 ⁰ stieg. Das Produkt gab dann die folgenden Analysenwerte:

3,374 mg Substanz gaben 11,757 mg CO_2 und 3,197 mg H_2O

$C_{21}H_{28}O_4$ Ber. C 73,3 H 8,1 %
Gef. C 73,30 H 8,18 %

$[\alpha]_D = +83^0$ (c = 1,5 proz. in Methanol)

7. Verseifung des Additionsproduktes

1,00 g des Additionsproduktes wurde mit 50 ccm 1 n KOH in 96 % Alkohol 44 Stunden gekocht. Nach gewöhnlicher Aufarbeitung wurden 0,86 g Säuren vom Smp. 230° erhalten. Die Verbindung wurde bei 30° in Hochvakuum getrocknet und gab die folgenden Analysenwerte:

4,369 mg Subst. gaben 11,610 mg CO_2 und 2,940 mg H_2O

$C_{19}H_{24}O_4$	Ber.	C 72,12	H 7,65%
	Gef.	C 72,52	H 7,53%

Pyrolyse.

120 mg des Anlagerungsproduktes wurden bei atmosphärischem Druck in einem Reagenzglas destilliert. Erhalten wurden 70 mg festes Destillat, das aus Methanol umkristallisiert den gleichen Smp. und Mischsmp. ergab wie das Ausgangsmaterial.

Hydrierung.

149 mg des Esters $C_{21}H_{28}O_4$ wurden mit 20 mg PtO_2 in Eisessig hydriert. Zuerst verlief die Hydrierung schnell, hörte aber bald auf. Daher wurde der Katalysator mehrmals mit Luft aktiviert, bis eine Probe der Eisessiglösung keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan mehr gab. Es wurden 100 mg Neutralkörper erhalten; Smp. 106—108°. Die Substanz wurde sublimiert, wobei der Smp. auf 112—114° und nach wiederholten Sublimationen auf 123,5—125° stieg. Die Substanz gab keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan und zeigte die folgenden Analysenwerte:

3,462 mg Substanz gaben 9,19 mg CO_2 und 2,84 mg H_2O

$C_{21}H_{32}O_4$	Ber.	C 72,4	H 9,27%
	Gef.	C 72,44	H 9,18%

$[\alpha]_D = 62°$ (c = 1,2 proz. in Methanol)

8. Verschiedene Versuche mit Cedrenendibromid

a) Verseifung unter milden Bedingungen.

1 g Cedrenendibromid wurde in 40 ccm Methanol gelöst und mit 15 ccm 0,533 -n Kalilauge in Methanol eine Stunde gekocht. Durch Titration mit 0,1-n Salzsäure wurde festgestellt, dass 6,67 ccm Lauge verbraucht worden waren. Das entspricht 65 % des gesamten Broms.

Die Lösung wurde auf 200 ccm mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die getrocknete Substanz wog 0,68 g. Die Substanz wurde drei Mal aus Methanol umkristallisiert und dann bei 100° im Hochvakuum sublimiert. Der Smp. lag dann bei 149—150°. Die Verbindung gab die folgenden Analysenwerte:

3,790 mg Substanz gaben 8,525 mg CO_2 und 2,748 mg H_2O
7,188 mg Substanz gaben 4,290 mg AgBr

$C_{15}H_{22}BrOCH_3$	Ber.	C 61,3	H 8,1	Br 25,4%
	Gef.	C 61,34	H 8,11	Br 25,5%

Ein Bromatom wurde also gegen eine Methoxylgruppe ausgetauscht.

b) Energische Verseifung.

2,3 g Cedrenendibromid wurden mit einer Lösung von 2,0 g Kalilauge in 25 ccm Methanol 30 Stunden gekocht. Die neutralen Körper wurden ausgeäthert und destilliert.

Charge = 1,6 g; Druck = 12 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ in Methanol
1.	185 — 190°	160 — 166°	0,30 g	1,5073		
2.	— 198°	— 168°	0,68 g	1,5073	0,946	— 138
3.	— 202°	— 168°	0,28 g	1,5050		

Die zweite Fraktion gab die folgenden Analysenwerte:

3,490 mg Substanz gaben 9,575 mg CO_2 und 3,172 mg H_2O
3,408 mg Substanz gaben 9,357 mg CO_2 und 3,071 mg H_2O

$C_{15}H_{22}(OCH_3)_2$	Ber.	C 77,2	H 10,7 %
	Gef.	C 74,87	H 10,17 %
	Gef.	C 74,93	H 10,08 %

Eine Kupferdrahtprobe für Brom gab eine schwache positive Reaktion.

c) Behandlung mit Dioxan-wässeriger Lauge.

1 g Cedrenendibromid wurde in 25 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 15 ccm wässeriger 0,5-n Kalilauge wurde 4 Stunden gekocht.

Das ausgeätherte Produkt enthielt nach der Kupferdrahtprobe noch viel Brom. Die erhaltene Substanz, 0,58 g, war gelb und flüssig.

d) Behandlung mit Natrium-acetat in Eisessig.

1 g Cedrenendibromid wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und 4 Stunden mit 2 g Natriumacetat gekocht. Nach Zersetzung mit Äther und Wasser wurde mit Sodalösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Aus dem Ätherextrakt wurden 700 mg Substanz erhalten. Das Produkt wurde zwei Mal destilliert.

Charge = 0,70 g; Druck = 11 mm.

Erste Destillation:

Temp.	Gewicht	$n_D^{20(23,5°)}$	Eigenschaften
165,5° — 171,5°	0,49 g	1,5364	Hellgelb, Flüssig

Zweite Destillation:

Temp.	Gewicht	$n_D^{20(23,5^0)}$	Eigenschaften
165° (konstant)	0,32 g	1,5364	Hellgelb, Flüssig

Bei der Analyse wurden die folgenden Werte erhalten:

3,741 mg Substanz gaben 9,607 mg CO_2 und 2,843 mg H_2O
8,978 mg Substanz gaben 2,938 mg AgBr

$C_{15}H_{21}Br$	Ber.	C 64,2	H 7,4	Br 28,4 %
$C_{15}H_{20}$	Ber.	C 89,9	H 10,1 %	
	Gef.	C 70,03	H 8,50	Br 13,88 %

2 g Cedrenendibromid mit 5 g Natriumacetat in 20 ccm Eisessig 16 Stunden gekocht und auf gleiche Weise wie oben aufgearbeitet gaben bei der Destillation die folgenden Fraktionen:

Druck = 10 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	Bromreaktion
1.	— 175°	130 — 141°	0,37 g	Stark Positive
2.	— 187°	— 144°	0,40 g	Stark Positive
3.	— 230°	— 148°	0,38 g	Stark Positive

5 g Cedrenendibromid mit 10 g Kaliumacetat in 50 ccm Aceton 10 Stunden gekocht lieferten 4,9 g eines Öls, das man nicht zum Kristallisieren bringen konnte. Es enthielt noch viel Halogen.

e) Bromabspaltungsversuch mit Pyridin.

2 g Cedrenendibromid wurden mit 15 ccm trockenem Pyridin 1½ Stunden gekocht. Es gab einen hellbraunen kristallinischen Niederschlag. Das abgekühlte Gemisch wurde mit 60 ccm Wasser und mit Äther extrahiert, mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Soda und wieder Wasser ausgewaschen. Der ätherlösliche Anteil betrug 1,3 g. Er wurde bei 11 mm destilliert, wobei sich das bei 161° siedende Produkt etwas zersetzte. Es war noch stark bromhaltig.

5 g Cedrenendibromid wurden in 10 g 2,6-Dimethylpyridin 5 Stunden gekocht. Die Lösung wurde ganz dunkelbraun und gab einen Niederschlag. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt wie oben aufgearbeitet. Erhalten wurden 2,1 g. Die Destillation ergab 1,41 g Destillat, das zwischen 160—164 ^{0} bei 11 mm siedete, aber noch stark bromhaltig war.

9. Permanganatoxydation von Cedrenen

3,0 g Cedrenen wurden in 40 ccm Aceton und 5 ccm Wasser gelöst. Zu der schwach siedenden Lösung wurden in kleinen Mengen 14,2 g Kaliumpermanganat (feingepulvert) hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch einige Minuten auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde Schwefeldioxyd durchgeleitet, bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins. Das entstandene Öl wurde mit Äther extrahiert und mittels Sodalösung in neutrale und saure Körper getrennt.

Säuren = 1,6 g; Neutralkörper = 1,0 g.

Da man die Säuren nicht zum Kristallisieren bringen konnte, wurden sie 15 Minuten mit Salpetersäure (d = 1,3) gekocht. Bei Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser wurden 0,87 g Kristalle erhalten. Bei zweimaliger Kristallisation aus 100-proz. Ameisensäure blieben 0,42 g Substanz, die einen konstanten Smp. von 212,5—213 ^{0} hatten. Mit der bekannten Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt wurde keine Schmelzpunkterniedrigung beobachtet. Die Verbindung gab die folgenden Analysenwerte:

3,802 mg Substanz gaben 9,060 mg CO_2 und 2,791 mg H_2O

$C_{13}H_{20}O_4$	Ber.	C 64,98	H 8,39%
	Gef.	C 65,03	H 8,21%

Nor-cedren-dicarbonsäure-anhydrid.

Beim Sublimieren der Nor-cedren-dicarbonsäure im Hochvakuum bei 175 ^{0} entstand kein Anhydrid. Dagegen wurde ein solches beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid gebildet.

3,0 g Nor-cedren-dicarbonsäure wurden mit 25 ccm Acetanhydrid 3 Stunden gekocht. Das Acetanhydrid wurde abdestilliert und der Rückstand zuerst bei 175—180° und 10 mm, dann 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.

3,800 mg Substanz gaben 9,805 mg CO_2 und 2,817 mg H_2O

$C_{13}H_{18}O_3$	Ber.	C 70,24	H 8,16%
	Gef.	C 70,42	H 8,29%

500 mg des Anhydrids wurden 6 Stunden in 20 ccm 50-proz. wässerigem Dioxan gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieben 500 mg Substanz vom Smp. 208—210°. Mit Norcedren-dicarbonsäure gemischt blieb der Smp. bei 209—210°.

Cedren-dicarbonsäure-anhydrid.

100 mg Cedren-dicarbonsäure vom Smp. 182° wurden 4 Stunden in 5 ccm Acetanhydrid gekocht. Das Acetanhydrid wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand bei 160—210° im Hochvakuum sublimiert.

Frakt. 1	Erhalten	= 10 mg	Smp. = 74—77°
Frakt. 2	„	= 3 mg	Smp. = 74—78°
Frakt. 3	„	= 20 mg	Smp. = 75—79°
Rückstand		= 60 mg	

Die dritte Fraktion wurde noch einmal sublimiert, wobei 10 mg vom Smp. 79—82° erhalten wurden. Der Rückstand betrug 10 mg.

Eine Analyse zeigte die folgenden Werte:

3,970 mg Substanz gaben 10,38 mg CO_2 und 2,99 mg H_2O

$C_{14}H_{20}O_3$	Ber.	C 71,16	H 8,53%
	Gef.	C 71,35	H 8,43%

Cedren-dicarbonsäure bildet somit in sehr schlechter Ausbeute ein Anhydrid. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung nicht dem einfachen Molgewicht entspricht.

Spaltung des Anhydrids.

10 mg des Cedren-dicarbonsäure-anhydrids wurden in etwas heisser verd. Natronlauge gelöst und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Der Smp. der erhaltenen Säure nach Abpressen auf einer Tonplatte war 180—182°. Es wurde beim Mischsmp. mit der Cedren-dicarbonsäure keine Depression beobachtet.

Isomerisationsversuch mit Nor-cedren-dicarbonsäure.

500 mg Nor-cedren-dicarbonsäure wurden mit 10 ccm konz. HCl über Nacht im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Säure abfiltriert und mit etwas Wasser gewaschen. Es wurden 480 mg Substanz vom Smp. 202 bis 207° erhalten. Einmal aus 100-proz. Ameisensäure umkristallisiert blieben 220 mg Substanz vom Smp. 211°. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt wurde keine Smp.-Depression beobachtet.

Isomerisationsversuch des Nor-cedren-dicarbonsäure-anhydrids[4]).

200 mg Nor-cedren-dicarbonsäure-anhydrid vom Smp. 125 bis 126° wurden 7 Stunden auf 210—220° erhitzt. Der Smp. der Substanz blieb bei 125—126°. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt war der Smp. 124—126°.

Die Substanz wurde in verd. Natronlauge heiss gelöst und nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure abfiltriert. Der Smp. der erhaltenen 200 mg war 211°. Die Substanz gab mit Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt keine Depression.

Isomerisationsversuch der Cedren-dicarbonsäure.

a) 300 mg Cedren-dicarbonsäure (Smp. 181,5—182,5°) wurden im Bombenrohr 7 Stunden mit 10 ccm Salzsäure auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert und mit Wasser

---

[4]) Umwandlung von trans in cis-Hexahydro-phthalsäure-anhydrid; *Baeyer*, A. **258**, 217 (1890).

neutral gewaschen. Erhalten wurden 300 mg Substanz vom Smp. 169—173°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Petroläther blieben 70 mg einer Substanz vom Smp. 179—180°, die, mit dem Ausgangsmaterial gemischt, keine Schmelzpunktdepression gab.

b) 500 mg Cedren-dicarbonsäure wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 48 Stunden im Bombenrohr eingeschlossen. Nach gleicher Aufarbeitung blieben 470 mg Substanz vom Smp. 168—171°. Es waren keine Anzeichen für eine wesentliche Isomerisierung vorhanden.

Herstellung des Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethyl-esters aus Nor-cedren-dicarbonsäure.

a) Bromierung der Nor-cedren-dicarbonsäure.

Die Bromierung wurde zuerst nach den Angaben von *Ruzicka* und *Van Melsen*[1]) durchgeführt. Die Ausbeuten an Brom-nor-cedren-dicarbonsäure waren aber besser, wenn die folgenden etwas energischeren Bedingungen angewandt wurden: 25 g Nor-cedren-dicarbonsäure wurden mit 32 g Phosphor-tribromid in einem Bromierungskolben auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Verflüssigung erwärmt. Jetzt wurde abgekühlt und aus einem Tropftrichter zuerst langsam, dann schneller 30 ccm Brom zugetropft. Dann wurde auf dem siedenden Wasserbad noch 1½ Stunden erwärmt. Die heisse Lösung wurde nun in kochendes Wasser gegossen und das überschüssige Brom mit etwas Bisulfit entfernt. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Säure abgetrennt und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Dieses Rohprodukt (35 g) wurde verrieben und dann mit kaltem Benzol durchgewaschen, wobei 24 g Brom-nor-cedren-dicarbonsäure erhalten wurden, die für die weitere Verarbeitung genügend rein waren.

b) Veresterung der Brom-nor-cedren-dicarbonsäure.

24 g Brom-nor-cedren-dicarbonsäure wurden mit einem Überschuss von Diazomethan verestert und dann destilliert.

Charge = 25 g; Druck = 0,5 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp.	Gewicht	
1.	— 145°	— 50°	0,2 g	flüssig, farblos
2.	153 — 170°	135 — 145°	20,3 g	krist. gelb
	Rückstand		3,0 g	

Nach viermaligem Umkristallisieren der kristallisierten Fraktion aus Methanol wurden 10,5 g eines Produktes vom Smp. 54—56° erhalten. Eine kleine Probe wurde noch drei Mal umkristallisiert, wobei der Smp. auf 61—62° stieg. Nach Sublimieren im Hochvakuum bei 120° gab die Substanz folgende Analyse:

3,692 mg Substanz gaben 7,031 mg CO_2 und 2,143 mg H_2O
7,615 mg Substanz gaben 4,156 mg AgBr

$C_{15}H_{23}O_4Br$ Ber. C 51,88 H 6,68 Br 23,01%
Gef. C 51,97 H 6,50 Br 23,22%

$[\alpha]_D$ = — 26,8° (c = 1,1 proz. in Methanol)

Brom-nor-cedren-dicarbonsäure aus Nor-cedren-dicarbonsäure-anhydrid.

Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-ester kann auch aus dem Anhydrid der Säure in ähnlicher Weise hergestellt werden. Auf 3,8 g Anhydrid wurden 5 g Phosphor-tribromid und 5 ccm Brom benützt. An Trockensubstanz (rohe Brom-nor-cedren-dicarbonsäure) wurden 4,5 g erhalten. Nach dem Waschen mit Benzol blieben 3,1 g weisse Kristalle vom Smp. 213—214°.

Veresterung mit Diazomethan, Destillation und Umkristallisieren aus Methylalkohol lieferte 2,4 g Ester vom Smp. 45—49° und nach noch zwei weiteren Kristallisationen 1,4 g vom Smp. 58—59°.

Verseifung des Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-esters.

Die eingewogene Substanz wurde mit 200 ccm 0,1-n methylalkoholischer Lauge auf dem Wasserbad gekocht und mit 0,1 n wässeriger Salzsäure auf Phenolphthalein zurücktitriert:

	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	4,8 cm^3	1,12
4.	0,430	72 Stunden	8,4 cm^3	1,95

Die ersten drei Probeverseifungen waren noch bromhaltig. Der vierte Versuch war bromfrei und lieferte nach der Aufarbeitung 5 mg Neutralkörper und 110 mg Säuren. Die Säuren gaben mit Tetra-nitro-methan eine schwache Gelbfärbung.

Versuch zur Herstellung eines Benzylthiuronium-salzes des Verseifungsproduktes.

Bei der Aufarbeitung der vierten Verseifungsprobe wurden 110 mg Säure erhalten, die jedoch nicht kristallisierten. Dieses Produkt wurde in wenig Wasser gelöst, und es wurden 120 mg Benzylthiuroniumchlorid in Methylalkohol zugegeben. Es entstand sogleich ein Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser nicht löste. Er wurde abfiltriert und wog 100 mg. Aus wenig Methylalkohol bei —10° umkristallisiert, wurden 70 mg Substanz vom Smp. 145—146° erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren lieferte ein Substanz (20 mg) vom Smp. 139—140°. Das Salz scheint sich also beim Umkristallisieren zu zersetzen.

Verseifung von Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester mit 0,1n Kalilauge in 50-proz. Dioxan-Wasser.

3,2 g Ester wurden in 400 ccm 0,1n KOH in 50-proz. Dioxan-Wasser gekocht. Eine Probetitration von 5 ccm Lösung vor dem Kochen verbrauchte 4,9 ccm 0,1n Salzsäure. Nach dem Kochen verbrauchte die gleiche Menge 1,5 ccm 0,1n Salzsäure. Berechneter Laugeverbrauch für 3 Äquivalente = 3,45 ccm, gef. 3,4 ccm.

Die Lösung wurde nun mit verd. Schwefelsäure auf Methylorange angesäuert und auf ca. 150 ccm eingekocht. Dann wurde in Säuren (2,6 g) und Neutralkörper (0,1 g) getrennt.

Die Säuren wurden mit Diazomethan verestert, und das bromfreie Reaktionsprodukt (2,7 g) wurde im Mikrokolben destilliert.

Charge = 2 g; Druck = 0,1 mm.

	Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(11^0)}$	Mit Tetra-nitro-methan
1.	— 125°	0,2 g	1,4792	gelb
2.	— 139°	0,6 g	1,4805	gelb
3.	— 155°	0,28 g	1,4842	schwach gelb
	Rückstand	0,1 g		

Fraktion 1 und 2 wurden erneut fraktioniert destilliert. Charge = 0,7 g; Druck = 0,07 mm; Mikrokolben.

	Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(13^0)}$	$n_D^{20(12,5^0)}$	$[\alpha]_D$ in CH_3OH
1.	— 110°	0,23 g	1,4794		
2.	— 120°	0,32 g	1,4821	1,083	— 64,5°
3.	— 155°	0,05 g	1,4823		
	Rückstand	0,05 g			

Die zweite Fraktion wurde analysiert und gab die folgenden Werte:

M_D $C_{15}H_{22}O_4$ Ber. 69,91; M_D Gef. 70,02

4,220 mg Substanz gaben 10,447 mg CO_2 und 3,177 mg H_2O

$C_{15}H_{22}O_4$ Ber. C 67,64 H 8,33%
Gef. C 67,56 H 8,42%

Die dritte Fraktion der ersten Destillation wurde in wenig Petroläther gelöst. Bei —10° erhielt man daraus 50 mg Kristalle vom Smp. 85—95°. Diese wurden zuerst bei 70° im Hochvakuum sublimiert und dann noch zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Dabei wurden 25 mg einer Substanz vom Smp. 102—103° erhalten, welche nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum bei 90° einen Smp. von 105° erreichte. Die Analysenwerte entsprechen einem Oxy-diester der Nor-cedren-dicarbonsäure.

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

$C_{15}H_{24}O_5$ Ber. C 63,35 H 8,52%
Gef. C 63,07 H 8,30%

Bei einem zweiten analogen Verseifungsversuch wurden die am tiefsten siedenden Anteile des wiederveresterten Produktes 21 Stunden mit 3-n alkoholischer Lauge verseift. Es wurden aus 300 mg Vorlauf 270 mg Säuren erhalten, die durch Sublimation weiter getrennt wurden.

Druck = 0,005 mm.

	Temp.	Gewicht	Smp.
1.	90°	0,18 g	90 — 91°
2.	100°	0,005 g	67 — 73°
3.	140°	0,03 g	amorph.

Die erste Fraktion gab mit reiner C_{12}-Säure (Smp. 90—91°) gemischt den gleichen Smp. von 90—91°.

Bei der Verseifung in Dioxan-Wasser des Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylesters mit nachfolgender Veresterung wurden also in ungefähr gleicher Ausbeute drei verschiedene Produkte erhalten: C_{12}-Säureester, Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethyl-ester und Oxy-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylester.

Herstellung des Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethylesters.

0,5 g Brom-nor-cedren-dicarbonsäure-ester wurden im Bombenrohr mit 1 g Kaliumacetat in 10 ccm Aceton 45 Stunden auf 150° erhitzt. (Es wurde gefunden, dass eine Temperatur von 170—180° nötig war, wenn grössere Mengen verarbeitet wurden.) Nach der Reaktion wurde das Aceton verdampft und der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser, Soda und wieder mit Wasser gewaschen und

dann über Natriumsulfat getrocknet. Es wurden 0,45 g bromfreies Produkt erhalten, das zur Reinigung zweimal destilliert wurde:

I. Charge = 450 mg; Druck = 0,04 mm; Mikrokolben.

	Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(17^0)}$	Reaktion mit $C(NO_2)_4$
1.	105 — 115°	0,22 g	1,4850	schwach gelb
2.	— 130°	0,08 g	1,4852	schwach gelb
	Rückstand	0,10 g		

Destillation der Fraktion I. 1

II. Charge = 180 mg; Druck = 0,01 mm; Mikrokolben.

	Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(17^0)}$
1.	109 — 113°	0,10 g	1,4857
2.	113 — 120°	0,03 g	
3.	— 150°	0,04 g	1,4851

Die Fraktion II, 2 wurde analysiert und gab die folgenden Werte:

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

$C_{15}H_{22}O_4$ Ber. C 67,64 H 8,33%
Gef. C 67,27 H 7,85%
$[\alpha]_D = -26,8^0$ (c = 1,1 proz. Methanol)

Fraktion II. 1 und II. 3 wurden 24 Stunden mit 1,2 g Kalilauge in 7 ccm Methylalkohol (70 %) verseift. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Erhalten wurden 0,09 g Kristalle, die mit Tetronitro-methan keine Gelbfärbung gaben.

Die Kristalle wurden zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisiert, wobei 60 mg Substanz vom Smp. 212—213° erhalten wurden. Mit Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt gab die Substanz eine Schmelzpunktdepression von 6°.

Zur Analyse wurde die Säure bei 150° und 0,01 mm sublimiert. Ausbeute = 40 mg vom Smp. 214°.

$[\alpha]_D = -91^0$ (c = 2,7proz. in Methanol)

5,643 mg Substanz verbrauchten 4,731 ccm 0,01n KOH
3,740 mg Substanz gaben 8,993 mg CO_2 und 2,603 mg H_2O

$C_{13}H_{18}O_4$	Ber.	C 65,5	H 7,6 %	Mol. Gew.	238,27
	Gef.	C 65,62	H 7,79%	Äquiv. Gew.	119,3

Das UV-Absorptions-Spektrum der Substanz zeigt die Anwesenheit einer α,β-ungesättigten Carboxylgruppe

$\lambda max = 2300$ Å, $\log \varepsilon = 4,2$.

Hydrierung der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure.

220 mg der Dehydro-säure wurden mit 22 mg PtO_2 in 15 ccm Eisessig hydriert. Es wurde ein Mol H_2 rasch aufgenommen. Nach Verdampfen des Eisessigs wurden 220 mg Substanz erhalten, die zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisiert wurde, wobei 150 mg Substanz mit einem Smp. von 209—211° erhalten wurden. Mit Nor-cedren-dicarbonsäure gemischt wurde keine Smp.-Erniedrigung beobachtet; dagegen gab das Hydrierungsprodukt eine Depression von 7° mit Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure.

Die Drehung des hydrierten Produktes in Methylalkohol war $[\alpha]_D = -39,6^0$ (c = 3,1-proz. in Methanol). Die Drehung von Nor-cedren-dicarbonsäure ist $-40,0^0$.

Versuch zur Herstellung eines Anhydrids der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure.

0,20 g des Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure-dimethyl-esters wurden mit 20 ccm 3n Kalilauge in 70-proz. Methylalkohol 22 Stunden auf dem Wasserbad verseift. Die Lösung wurde vorsichtig angesäuert und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Produkt wurde dann mit 5 ccm Acetanhydrid drei Stunden gekocht. Nach Verdampfen des Acetanhydrids wurde versucht, den Rückstand im

Hochvakuum zu sublimieren. Nach 6 Stunden wurden nur 20 mg eines Öls erhalten, und der Rückstand, der 0,17 g wog, war vollständig verharzt.

Milde Verseifung des Dehydro-nor-cedren-dicarbon-säure-dimethyl-esters.

300 mg des Diesters hatten bei der Verseifung mit 15 ccm 0,37n methanolischer Kalilauge nach 2 Stunden Kochen eine Laugenmenge verbraucht, die mit 6,1n-Salzsäure äquivalent war. Nach 8 Stunden hatte der Ester 10,0 ccm 0,1n-Lauge verbraucht.

Berechnet für zwei Äquivalente = 24,8 ccm 0,1n KOH.

Ein fester Halbester der Dehydro-nor-cedren-dicarbon-säure konnte aus diesem Versuch nicht erhalten werden.

Ozonisierung der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure in Eisessig.

1,0 g Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure wurden in 20 ccm Eisessig gelöst. Es wurde bei 0—5° während 2½ Stunden Ozon durch die Lösung geleitet. Dann wurde eine halbe Stunde auf 90° erwärmt. Nach Verdünnen auf 150 ccm mit Wasser wurde gründlich ausgeäthert, der Äther verdampft und die erhaltene Substanz gleich mit Diazomethan verestert. Erhalten wurde 1,0 g Ester.

Der Ester wurde im Mikrokolben destilliert, wobei 800 mg Substanz ($n_D^{20\,(16^0)}$ = 1,4696) erhalten wurden. Die Substanz lieferte 55 mg Semicarbazon vom Smp. 216—217°. Nach dreimaliger Umkristallisation stieg der Smp. auf 219—220°, wobei die Substanz nach dem Trocknen im Hochvakuum die folgenden Analysenwerte gab:

3,780 mg Substanz gaben 7,575 mg CO_2 und 2,631 mg H_2O
1,718 mg Substanz gaben 0,201 ccm N_2 17°, 719 mm

$C_{15}H_{25}O_5N_3$	Ber.	C 55,03	H 7,70	N 12,84%
	Gef.	C 54,68	H 7,79	N 13,04%

Die Substanz dürfte das Semicarbazon eines Keto-dicarbonesters der Formel $C_{14}H_{22}O_5$ sein.

Permanganat-Oxydation der Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure.

2,0 g Dehydro-nor-cedren-dicarbonsäure wurden in 40 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und 6,6 g Kaliumpermanganat in 70 ccm Wasser bei Zimmertemperatur zugegeben. Das Gemisch wurde dann eine Stunde bei 70—75° auf dem Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wurde Schwefeldioxyd durchgeleitet bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins.

Die Lösung wurde nun mit ca. 5 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und 5 Minuten gekocht. Dann wurde abgekühlt und gründlich ausgeäthert. Die Ätherlösungen wurden 5 Mal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieben 1,8 g einer dickflüssigen Substanz. Die Substanz löste sich in ca. 5 ccm heissem Wasser, und es schieden sich beim Abkühlen 1,16 g Kristalle aus. Beim raschen Erhitzen schmolz die Substanz bei 67—71°, langsam erhitzt bei 138—139°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden 0,5 g vom Smp. 143° erhalten. Der Smp. stieg bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr an.

Für die Analyse wurde über Calciumchlorid im Exsikator getrocknet. Die Analyse zeigte das Vorhandensein einer hydratisierten C_{12}-Keto-dicarbonsäure an.

8,852 mg Substanz verbrauchten 7,473 ccm 0,01 n KOH
3,778 mg Substanz gaben 7,661 mg CO_2 und 2,632 mg H_2O

$C_{12}H_{20}O_6$	Ber.	C 55,37	H 7,75%	Mol. Gew.	248,3
	Gef.	C 55,34	H 7,80%	Äquiv. Gew.	118,4

$[\alpha]_D = -35°$ (c = 3,8 proz. in Methanol)

p-Nitro-phenyl-hydrazon der C_{12}-Keto-dicarbonsäure.

100 mg Keto-säure in 2 ccm Wasser wurden mit 100 mg p-Nitro-phenyl-hydrazon-chlorhydrat in 2 ccm Wasser versetzt. Es entstand sofort ein Niederschlag. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abfiltriert und aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden 70 mg einer Substanz erhalten, die bei 182—183° schmolz. Nach 16-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur wurden die folgenden Analysenwerte erhalten:

3,748 mg Substanz gaben 7,867 mg CO_2 und 2,041 mg H_2O
1,570 mg Substanz gaben 0,152 ccm N_2 19°, 730 mm

$C_{18}H_{23}O_6N_3$	Ber.	C 57,28	H 6,14	N 11,14%
	Gef.	C 57,28	H 6,09	N 10,87%

Ester der C_{12}-Keto-dicarbonsäure.

200 mg der C_{12}-Keto-dicarbonsäure wurden mit Diazomethan verestert und bei 0,08 mm im Mikrokolben destilliert.

Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(17,5°)}$	$d^{20(17°)}$	$[\alpha]_D$
105 — 110°	0,14 g	1,4650	1,100	+ 21 (c = 1,8 % in Methanol)

($[\alpha]_D$ der Säure $C_{12}H_{18}O_5 + H_2O = -35°$)

Eine Analyse ergab die folgenden Werte:

3,771 mg Substanz gaben 8,611 mg CO_2 und 2,768 mg H_2O
2,862 mg Substanz verbrauchten 6,308 ccm 0,02n $Na_2S_2O_3$
29,096 mg Substanz mit 0,7n alk. KOH 16 Stunden gekocht verbrauchten 2,028 ccm 0,1n KOH

$C_{14}H_{22}O_5$	Ber.	C 62,20	H 8,20	$2\,OCH_3$ 22,96%	Mol. Gew. 270,3
	Gef.	C 62,32	H 8,22	$2\,OCH_3$ 22,79%	Äquiv. Gew. 143,5

M_D für $C_{14}H_{22}O_3\ddot{O}_2< = 67,97$; M_D Gef. 67,89

p-Nitro-phenyl-hydrazon des C_{12}-Keto-säureesters.

100 mg C_{12}-Keto-dicarbondiester wurden mit 100 mg p-Nitrophenyl-hydrazinchlorhydrat in verdünntem Methanol bei Zimmertemperatur versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Smp. konstant bei 181—182°. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur gab die Substanz die folgenden Analysenwerte:

3,840 mg Substanz gaben 8,344 mg CO_2 und 2,314 mg H_2O
2,213 mg Substanz gaben 0,205 ccm N_2, 19°, 729 mm

$C_{20}H_{27}O_6N_3$	Ber.	C 59,24	H 6,71	N 10,37%
	Gef.	C 59,30	H 6,74	N 10,38%

Blei-tetra-acetat-Oxydation der C_{12}-Keto-dicarbonsäure.

1,0 g C_{12}-Keto-dicarbonsäure wurden in etwas Eisessig gelöst und mit 3,0 g Blei-tetra-acetat in 150 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung wurde zuerst gelb, dann wieder farblos. Nach 16-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde einige Minuten auf 70—80° erwärmt. Nach dem Versetzen mit 3 g Oxalsäure wurde das Bleioxalat abfiltriert und der Eisessig auf 2—3 ccm im Vakuum eingeengt. Die Substanz wurde dann in Äther gelöst und mit wenig Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat wurden 700 mg einer hellgelben Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation im Mikrokolben die folgenden Konstanten zeigte:

Druck = 0,06 mm.

	Bad Temp.	Gewicht	$n_D^{20(17^0)}$	$d^{20(24^0)}$	$[\alpha]_D$
1.	112—114°	0,13 g	1,4747		
2.	—133°	0,33 g	1,4747	1,0980	— 22,9° (c = 2,4 % in Methanol)
3.	— 155°	0,09 g	1,4751		

($[\alpha]_D$ der Säure $C_{11}H_{18}O_4$ = +13°)

Fraktion 2 gab die folgenden Analysenwerte, die für ein C_{11}-Dicarbonsäure-anhydrid $C_{11}H_{16}O_3$ stimmen:

3,740 mg Substanz gaben 9,238 mg CO_2 und 2,743 mg H_2O
9,307 mg Substanz mit 0,7n alk. KOH 16 Stunden gekocht verbrauchten 0,790 ccm 0,1n KOH

$C_{11}H_{16}O_3$	Ber.	C 67,32	H 8,22 %	Mol. Gew.	196,3
	Gef.	C 67,41	H 8,21 %	Äquiv. Gew.	117,1

M_D Ber. für $C_{11}H_{16}O_2''O<$ = 50,26; M_D Gef. = 50,37

Die Blei-tetra-acetat-Oxydation ist bereits in kurzer Zeit quantitativ.

C_{11}-Dicarbonsäure aus dem Anhydrid $C_{11}H_{16}O_3$.

100 mg des C_{11}-Dicarbonsäure-anhydrids wurden in 2 ccm verdünnter Sodalösung bis zur vollständigen Lösung gekocht (ca. 2 Minuten). Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und langsamem Abkühlen ergaben sich 80 mg einer Substanz vom Smp. 80—85°. Zweimal aus Wasser umkristallisiert, wurden 30 mg Kristalle vom Smp. 87,5—88° erhalten. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur im Hochvakuum gab die Substanz die folgenden Analysenwerte:

3,722 mg Substanz gaben 8,392 mg CO_2 und 2,811 mg H_2O
6,457 mg Substanz verbrauchten 6,243 ccm 0,01 n KOH

$C_{11}H_{18}O_4$	Ber.	C 61,66	H 8,47%	Mol. Gew.	214,3
	Gef.	C 61,53	H 8,45%	Äquiv. Gew.	103,4

$[\alpha]_D = +13^0$ (c = 0,6 proz. in Methanol)

C_{11}-Dicarbonsäureester.

40 mg C_{11}-Dicarbonsäure wurden mit Diazomethan verestert. Durch Destillation im Mikrokolben wurden 30 mg Ester erhalten, der bei 0,1 mm bei einer Badtemperatur von 100—110° destillierte ($n_D^{25} = 1,4568$, $d_4^{25} = 1,0486$).

Eine Analyse ergab die folgenden Werte:

4,066 mg Substanz gaben 9,487 mg CO_2 und 3,189 mg H_2O
3,650 mg Substanz gaben 8,503 mg CO_2 und 2,925 mg H_2O
17,013 mg Substanz mit 0,7 n alk. KOH 16 Stunden gekocht verbrauchten 1,146 ccm 0,1 n KOH

$C_{13}H_{22}O_4$	Ber.	C 64,43	H 9,15%	Mol. Gew.	242,3
	Gef.	C 63,67	H 8,87%	Äquiv. Gew.	148,5
	Gef.	C 65,57	H 8,97%		

M_D für $C_{13}H_{22}O_2 \cdot O_2 < = 63,34$; M_D Gef. = 62,91

Cedrenaloxim.

Das Cedrenal wurde nach den Angaben von *Treibs*[5]) aus Cedren mit Selenigersäure mit buthylalkoholischer Lösung herge-

[5]) B. **70**, 2060 (1937).

stellt. Aus 25 g Cedren wurden 22 g Cedrenal-Fraktion erhalten. Das Oxim wurde mit dem gesamten Cedrenal, 20 g Natriumacetat und 20 g Hydroxylaminchlorhydrat durch kurzes Aufkochen in 125 ccm Methylalkohol hergestellt. Die Ausbeute an Oxim in rohem Zustand betrug nach Extraktion mit Äther 24 g. Aus Methylalkohol umkristallisiert, war das Produkt rein und besass den Smp. 97,5°.

Eine Analyse ergab die folgenden Werte:

3,740 mg Substanz gaben 10,59 mg CO_2 und 3,29 mg H_2O
3,716 mg Substanz gaben 0,207 ccm N_2 bei 18° und 725 mm

$C_{15}H_{23}ON$	Ber.	C 77,20	H 9,94	N 6,09%
	Gef.	C 77,27	H 9,84	N 6,09%

$[\alpha]_D = -41,6°$ (c = 2,2proz. in Methanol)

Hydrierung des Cedrenal-Oxims.

Hydrierungen von Cedrenaloxim mit Platindioxydkatalisator in Eisessig bei atmosphärischem Druck und Zimmertemperatur oder mit Raney-Nickel bei 100 Atm. und 100° in Alkohol lieferten bei keinem Versuch mehr als 20 % primäres Cedranamin. Dagegen gibt eine Hydrierung mit 10 % Platindioxyd in Eisessig unter Zusatz von einem Mol Salzsäure bis zu 55 % primäres Amin.

Zwei Gramm Cedrenaloxim wurden mit 200 mg Platindioxyd (nach *Adams*) in 20 ccm Eisessig und 0,82 ccm Salzsäure hydriert. Es wurden 670 ccm H_2 aufgenommen. Berechnet für eine Annahme von 3 Mol H_2 waren 724 ccm. Die Lösung wurde filtriert, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die erhaltenen 1,85 g wurden bei 10 mm destilliert, wobei das primäre Amin bei 145 bis 155° siedete. Die Ausbeute war 1,05 g.

Da das Chlorhydrat sich nicht rein genug für die Analyse gewinnen liess, wurde das Pikrat aus einer mit Pikrinsäure gesättigten Ätherlösung durch Zugabe von einer ätherischen Lösung von dem Amin hergestellt. Das Pikrat fiel sofort in fast reinem Zustand aus und wurde nach dreimaligem Umkristallisieren aus Feinsprit getrocknet und analysiert. Der Smp. lag bei 216° (Z).

4,290 mg Substanz gaben 8,78 mg CO_2 und 2,55 mg H_2O
2,716 mg Substanz gaben 0,303 ccm N_2 bei 16° und 721 mm

$C_{21}H_{30}O_7N_4$	Ber.	C 55,99	H 6,71	N 12,44%
	Gef.	C 55,85	H 5,65	N 12,51%

Ringerweiterung des Cedranamins und dessen Dehydrierung.

2,5 g Cedranamin wurden in 20 ccm 20-proz. Eisessig gelöst und bei 5° mit 2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Es entstand sofort eine Reaktion, und nach einigen Minuten schied sich ein gelbes Öl ab. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Öl ausgeäthert und die Ätherlösung mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Sodalösung gewaschen. Es wurden 2,2 g Neutralkörper erhalten.

Die Substanz wurde nun bei 450—470° wiederholt über 10-proz. Palladiumkohle geleitet, wobei ca. 900 ccm Gas abgegeben wurden. Es wurden 400 mg eines dehydrierten Öls erhalten, das aber kein Pikrat bildete.

Bei einem ähnlichen Versuch wurden ca. 20 mg eines orangerot gefärbten Pikrats vom Smp. 85° erhalten. Einmal aus Methanol umkristallisiert, stieg der Smp. auf 87°. Es war zu wenig Substanz für weiteres Umkristallisieren oder eine Analyse vorhanden.

Herstellung der C_{12}-Säure [6]).

5,0 g rohe Brom-nor-cedren-dicarbonsäure wurden in 20 ccm Wasser suspendiert. Dann wurde verd. Natronlauge zugegeben bis zur alkalischen Reaktion. Jetzt wurde die Lösung zum Kochen gebracht, und nach dem Abkühlen wurden die Säuren mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus verd. Methanol wurden 1,7 g der C_{12}-Säure vom Smp. 89—90° erhalten.

Oxyd des C_{12}-Säureesters.

1,85 g C_{12}-Säure-methylester wurden in 20 ccm $CHCl_3$ gelöst und mit 30 ccm 0,96n Lösung von Benzoepersäure in

[6]) *Ruzicka* und *Van Melsen*, A. 471, 40 (1929).

$CHCl_3$ langsam bei —3° zusammengegeben. Beim Zusammengiessen wurde die Lösung lauwarm. Eine Titration mit Thiosulfat nach 10 Minuten und nach 3 Stunden ergab denselben Peroxydverbrauch von 12 Millimol. Da 8,9 Millimol C_{12}-Säureester benützt wurden, ergibt sich also ein Verbrauch von 33 % mehr Sauerstoff als berechnet.

Der Überschuss an Benzoepersäure wurde mit Kaliumjodid und Thiosulfat zerstört. Die Chloroformlösung wurde dann mit verd. Soda und Wasser gewaschen. Nach Verdampfen der über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurden 1,82 g einer hellbraunen Flüssigkeit von $n_D^{20} = 1{,}4730$ erhalten. Das Produkt wurde hierauf destilliert.

Charge = 1,75 g; Druck = 12 mm.

	Bad Temp.	Dest. Temp	Gewicht	$n_D^{20(19,5°)}$	$d_4^{20(20°)}$	$[\alpha]_D$ in CH_3OH
1.	157 — 162°	131 — 132°	0,15 g	1,4712		
2.	— 166°	— 133°	0,72 g	1,4716	1,062	— 42,3°
3.	— 200°	— 133°	0,5 g	1,4729		(c = 1,9% in Methanol)
	Rückstand		0,2 g			

Eine Analyse der zweiten Fraktion gab die folgenden Werte, die für ein Oxyd des C_{12}-Säure-methylesters sprechen.

4,741 mg Substanz gaben 12,08 mg CO_2 und 3,75 mg H_2O

$C_{13}H_{20}O_3$ Ber. C 69,61 H 8,99%
Gef. C 69,53 H 8,85%

Dioxy-C_{12}-Säureester.

3,45 g des Oxyds wurden 24 Stunden in einer Lösung von 40 ccm Dioxan und 20 ccm Wasser gekocht. Nach der Oxydspaltung wurde mit Wasser verdünnt und in Äther aufgenommen. Die Säuren wurden mit Soda-Lösung abgetrennt und ergaben 0,2 g Öl. Die Neutralkörper wurden mit Petroläther verrieben, wobei 2,3 g Kristalle mit dem Smp. 97—100° erhalten wurden. Die neutralen Mutterlaugen ergaben 0,5 g Substanz.

Die neutrale Substanz wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert, wobei man zweierlei Kristalle erhielt, einerseits Nadeln, die bei 132° schmolzen und anderseits Kristallwarzen, die bei 103° schmolzen.

Die wenigen Nadeln wurden ausgelesen und der Rest von 1,2 g Kristallen wurde noch einmal aus Äther umkristallisiert, wobei 0,65 g Kristalle vom Smp. 103—105° erhalten wurden. Die spezifische Drehung in Methylalkohol $[\alpha]_D$ war —36° (c = 0,5 proz.).

$C_{13}H_{22}O_4$ Ber. C 64,43 H 9,15%
Gef. C 64,38 H 9,16%

Es dürfte sich um einen Dioxyester handeln.

Es wurde nun versucht, 1,8 g des Gemisches durch Chromatographieren über 40 g Al_2O_3 zu trennen:

Chromatogramm des Dioxyesters.

Fraktion	je 25 cm³ Lösungsmittel	Gewicht	Smp.
1 — 2	Petroläther : Benzol 30 : 70	Ø Spur	—
3	„ „ „	0,02	115 — 118
4 — 6	„ „ „	0,02	ölig
7	Benzol 100 %	0,06	120 — 125
8 — 10	„ „	0,30	128 — 133
11 — 13	„ „	0,18	113 — 125
14	„ „	0,03	100 — 125
15	„ „	0,06	93 — 105
16 — 18	„ „	0,07	99 — 101
19	Benzol : Äther 80 : 20	0,04	102 — 103
20 — 23	„ „ „	1,57	102 — 104
24	„ „ „	0,17	113 — 115
25 — 28	„ „ „	0,20	118 — 119
29 — 30	„ „ „	0,02	115 — 118
31 — 34	Benzol : Äther 50 : 50	Spur	—
35	Äther 100 %	„	112 — 117
36	„ „	„	105 — 108
37	„ „	„	—

a) Die Fraktionen 7—13 (0,54 g) wurden vereinigt und aus Äther-Petroläther 3 Mal umkristallisiert. 0,45 g; Smp. = 134 °.

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

Isomeres I des Dioxyesters.

3,752 mg Substanz gaben 8,856 mg CO_2 und 3,073 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_4$	Ber.	C 64,43	H 9,15%
	Gef.	C 64,41	H 9,17%

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

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

d) Die Fraktionen 24—30 (0,32 g) wurden zusammen und auf gleiche Weise umkristallisiert. 0,30 g; Smp. = 120—120,5 °.

Isomeres II des Dioxy-esters.

3,787 mg Substanz gaben 8,966 mg CO_2 und 3,147 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_4$	Ber.	C 64,43	H 9,15%
	Gef.	C 64,61	H 9,30%

$[\alpha]_D = -8°$ (c = 1,5 proz. in Methanol)

Oxydation des C_{12}-Dioxyesters mit Blei-tetra-acetat.

240 mg des Dioxyesters wurden mit 50 mg Blei-tetra-acetat in Eisessig bei 60 ° oxydiert. Nach 2 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zuerst mit $NaHCO_3$-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Es wurden 0,20 g einer Flüssigkeit erhalten, welche mit Semicarbazid angesetzt wurde.

Nach dreitägigem Stehen gab der Semicarbazonversuch nur eine schwache Trübung beim Verdünnen mit Wasser. Wasser und

Alkohol wurden jetzt bei Zimmertemperatur auf 10 ccm im Vakuum verdampft, und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. So wurden 0,15 g mit einem Doppelschmelzpunkt von 130° und 205—210° erhalten.

Die Substanz liess sich sehr schlecht umkristallisieren, am besten noch aus Essigester und Petroläther.

Nach einmaliger Umktg.	Erhalten	= 0,06 g;	Smp. 135 u. 200 (Z)
„ zweimaliger „	„	= 0,04 g;	Smp. 138 u. 200 (Z)
„ dreimaliger „	„	= 0,01 g;	Smp. 140 u. 263 (Z)

Eine Analyse stimmte auf ein unreines Disemicarbazon eines Di-aldehyd- oder Keto-aldehyd-esters der Formel $C_{13}H_{20}O_4$.

3,720 mg Substanz gaben 6,991 mg CO_2 und 2,500 mg H_2O
1,766 mg Substanz gaben 0,388 ccm N_2, 20°, 725 mm

$C_{15}H_{26}O_4N_6$	Ber.	C 50,8	H 7,35	N 23,8%
	Gef.	C 51,29	H 7,62	N 21,3%

Dioxy-Cedranon.

100 g Nachlauf einer Destillation von rohem Cedrenon wurden mit Kaliumpermanganat in Aceton oxydiert. Es wurde ähnlich aufgearbeitet wie nach der Permanganatoxydation von primärem Cedrenol. Dabei schied sich aus den neutralen Anteilen eine feste Substanz 2,1 g aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Hexan wurden 0,7 g einer Verbindung vom Smp. 126—127° erhalten.

Die Substanz wurde bei 90—100° im Hochvakuum sublimiert, wobei der Smp. auf 128° stieg, und dann analysiert.

3,760 mg Substanz gaben 9,861 mg CO_2 und 3,227 mg H_2O

$C_{15}H_{24}O_3$	Ber.	C 71,4	H 9,5 %
	Gef.	C 71,57	H 9,60%

Mit Tetranitromethan gab die Substanz keine Gelbfärbung, und auch mit Ferrichlorid trat keine Farbänderung ein.

Dioxy-cedrenon-semicarbazon.

Aus 100 mg Substanz wurde nach dem üblichen Verfahren ein Semicarbazon erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester-Hexan bei 181—182° schmolz und nach dem Trocknen im Hochvakuum die folgenden Analysenwerte gab:

3,740 mg Substanz gaben 8,459 mg CO_2 und 2,881 mg H_2O
2,493 mg Substanz gaben 0,284 ccm N_2, 19°, 720 mm

$C_{16}H_{27}O_3N_3$	Ber.	C 62,1	H 8,80	N 13,6 %
	Gef.	C 61,72	H 8,62	N 12,6 %

p-Nitro-benzoat des Dioxy-cedrenons.

100 mg Dioxycedrenon wurden mit 250 mg Nitro-benzoilchlorid in Pyridin versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung und zweimaligem Umkristallisieren des Produktes aus Methanol wurden 90 mg schwachgelber Kristalle vom Smp. 175° erhalten. Nach dem Trocknen im Hochvakuum gab die Substanz die folgenden Analysenwerte:

3,854 mg Substanz gaben 9,313 mg CO_2 und 2,332 mg H_2O
3,130 mg Substanz gaben 0,108 ccm N_2, 19°, 719 mm

$C_{22}H_{27}O_6N$	Ber.	C 65,9	H 6,79	N 3,49 %
	Gef.	C 65,94	H 6,77	N 3,82 %

Curriculum vitae

Ich, Gerhard W. Kusserow, von Oakland, California, U.S.A., wurde am 8. März 1914 in Sachsenhausen, Mark, Deutschland, geboren als Sohn des Dr. Reinhold Kusserow. Seit 1923 lebte ich in Oakland, besuchte dort die Westlake Schule und anschliessend die Oakland Technical High School, an der ich im Juni 1932 das Diplom erwarb.

Nach vierjährigem Studium an der Stanford University in Palo Alto, California, erhielt ich im Jahre 1936 das Diplom als Bachelor of Arts in Chemistry (A. B.).

Von 1936 bis 1939 war ich in den Laboratorien der Standard Oil Company in Richmond, California tätig.

Seit April 1939 arbeitete ich im organisch-chemischen Latorium der E. T. H. bei Prof. Dr. *L. Ruzicka,* wobei vorliegende Promotionsarbeit entstand.