

$C_{10}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 55.66, H 6.54, N 6.51, Cl 16.44.
 Gef. » 55.27, 55.85, » 6.89, 6.93, » 6.88, » 16.15, 16.10.

Mol.-Gew.-Bestimmung:

Ber. M 215.6. Gef. M 212—223 (Eisessig, kryosk.), 226—239 (Benzol, ebulliosk.).

Die Chlorcamphersäure erleidet beim Schmelzen also die gleiche Veränderung wie die *o*-Cyanbenzoesäure, deren Übergang in Phthalimid bekannt ist. Bemerkt sei, daß das Chlor-camphersäure-imid aus der Chlor-camphernitrilsäure auch durch deren Behandlung mit starker, heißer Salzsäure erhalten wurde.

199. F. W. Semmler und K. E. Spornitz:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Chemische Identität des künstlichen mit dem natürlichen Cedren.)

(Eingegangen am 13. Mai 1912.)

In einer Abhandlung über den primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$, der Cedrenol genannt wurde, konnte F. W. Semmler und Erwin W. Mayer¹⁾ nachweisen, daß diesem Alkohol dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde liegt, wie dem natürlichen Cedren. In der Literatur ist nun angegeben²⁾, daß man aus dem festen Cedrol durch Wasserabspaltung ein »künstliches Cedren« erhalten kann, von dem man vielfach annimmt, daß es nicht identisch sei mit dem natürlichen Cedren. Wenn auch einige physikalische Daten beider Cedrene übereinstimmen, so war es doch die außerordentliche Stärke der optischen Aktivität des künstlichen Cedrens, welche bisher davon abhielt, beide Cedrene für identisch zu erklären.

Zur Übersicht seien die bisher aufgestellten physikalischen Daten der beiden Cedrene zusammengestellt.

Natürliches Cedren:

Walter²⁾: Siedepunkt etwas höher als der des künstlichen Cedrens (s. u.), $d_{14.5} = 0.98$.

Chapman und Burgess³⁾: Sdp. = 261—262°, $d_{15} = 0.9359$, $\alpha_D = -60^\circ$, $n_D = 1.5015$, $n_C = 1.4991$, Mol.-Ref. = 64.3, $C_{15}H_{24}$ | = 64.4.

Roussel⁴⁾: Sdp. 10 mm = 131—132°, $\alpha_D = -47^\circ 54'$.

Heine & Co.⁵⁾: Sdp. = 261—262°, $d_{15} = 0.939$, $\alpha_D = -48^\circ$.

¹⁾ F. W. Semmler und Erwin W. Mayer, B. 45, 786 [1912].

²⁾ Walter, A. 3, 1, 498; 8, 354; 39, 249 [1841].

³⁾ Chem. N. 74, 95; P. Ch. S. 168, 140 [1896].

⁴⁾ Bl. [3] 17, 485 [1897].

⁵⁾ Ausstellung Paris 1900.

v. Soden und Rojahn¹⁾: Sdp. = 262—263°, $d_{15} = 0.9385$, $\alpha_D = -60^{\circ}52'$.
 Semmler und Hoffman²⁾: Sdp. 12 mm. = 124—126° = $d_{15} = 0.9354$, $\alpha_D = -55^{\circ}$, $n_D = 1.50233$.

Künstliches Cedren:

Walter³⁾: Sdp. = 237°.

Gladstone⁴⁾: Sdp. = 252°, $d_{15} = 0.9231$.

Schimmel & Co.⁵⁾: Sdp. = 262—263°, $\alpha_D = -80^{\circ}$.

Schimmel & Co.⁵⁾: Sdp. = 263.5—264°, $d_{15} = 0.9366$, $\alpha_D = -85^{\circ}32'$,
 $n_D^{20} = 1.49817$.

Darstellung des künstlichen Cedrens.

Aus einer Cedrol-Fraktion vom Sdp₁₄. 147—155°, Schmp. 79—80° wurde Cedren auf folgende Art dargestellt: Zum abgewogenen Cedrol wurde die gleiche Gewichtsmenge 100-prozentiger Ameisensäure hinzugegeben und das Reaktionsgemisch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückflußmöglichkeit erhitzt. Nach der Abspaltung von Wasser durch Ameisensäure wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Nach mehrmaligem Kochen und Destillieren über Natriummetall im Vakuum resultierten bei mehreren Darstellungen Produkte mit folgenden physikalischen Daten:

1. Sdp₁₂. = 118—119°, $\alpha_D = -85^{\circ}$, $d_{20} = 0.9342$.
2. Sdp₉. = 114—115°, $\alpha_D = -85^{\circ}$, $d_{20} = 0.9345$.
3. Sdp₁₀. = 116—117°, $\alpha_D = -85^{\circ}$.
4. Sdp₇. = 112—113°, $\alpha_D = -85^{\circ}$.
5. Sdp₇. = 112—113°, $\alpha_D = -85^{\circ}$.

Aus der bisherigen Literatur läßt sich über chemische Unterschiede der Cedrene nichts folgern, da das künstliche Cedren bisher wenig bearbeitet war, obwohl fast in keiner Literaturangabe über Cedrene die Frage nach ihrer Identität unberührt blieb. In oben gegebener Tabelle über die bisher aufgestellten physikalischen Daten des künstlichen und natürlichen Cedrens findet sich ein durchgehender Unterschied in der optischen Drehung, die beim künstlichen Cedren bedeutend höher liegt als beim natürlichen. Schon aus den Daten des künstlichen Cedrens ist auf einen einheitlicheren Charakter desselben zu schließen.

¹⁾ B. 37, 3353 [1904].

²⁾ B. 40, 3521 [1907].

³⁾ Walter, A. 3, 1, 498; 8, 354; 39, 249 [1841].

⁴⁾ Chem. N. 54, 323 [1887]. ⁵⁾ Schimmel & Co. 1897, II, 12.

Anschließend an die bisherigen Arbeiten von Semmler und Hoffman¹⁾, sowie von Semmler und Risse²⁾ standen uns zwei Wege offen, um zu Vergleichsderivaten beider Cedrene zu gelangen, nämlich die von Semmler und Hoffman ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat, die zum festen Glykol, dem Ketoaldehyd und der Ketosäure führte, ferner die Oxydation mit Ozon nach Semmler und Risse, die die charakteristische, feste Dicarbonsäure ergab. Da gerade letztere als tertium comparationis beider Cedrene uns geeignet schien, führten wir eine Oxydation mit Ozon in Eisessiglösung aus, entsprechend dem Verfahren, das Semmler und Risse (a. a. O.) beim künstlichen Cedren anwandten.

Indifferente Produkte. Nach dem Zersetzen des Ozonids in bekannter Weise wurde der entstandene indifferente vom sauren Anteile durch Ausäthern in alkalischer Lösung gewonnen. Es ergab sich eine geringe Menge des leicht oxydablen Ketoaldehyds.

Darstellung der Cedren-ketosäure. Aus der wäßrigen alkalischen Lösung wurde mit 50-prozentiger Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses an Säure das saure Oxydationsprodukt frei gemacht und nach dem Ausäthern im Vakuum destilliert. Es ergab sich ein beim Sdp_{11} , 210–220° siedendes, hellgelbes und äußerst zähes Produkt. Diese Eigenschaften deuteten schon darauf hin, daß hier dieselbe Säure vorlag, die Semmler und Hoffman, sowie Semmler und Risse aus dem natürlichen Cedren erhielten. Die Ausbeute von 17 g Cedren betrug 5 g, während sie von 20 g des natürlichen Cedrens nur ca. 3–4 g ergab. Da sich diese Ketosäure wegen ihrer enormen Zähigkeit nicht auf ihre physikalischen Daten hin untersuchen ließ, stellten wir ihren Methyl ester über ihr Silbersalz durch Behandeln mit Methyljodid her. Es resultierte der Ester mit den Daten: Sdp_{11} , = 166–168°, d_{19} = 1.0501, α_D = – 35, n_D = 1.48482, in 3.5 g Ausbeute. Semmler und Hoffman geben für den Ketosäure-methylester aus dem natürlichen Cedren an: Sdp_8 , = 160–165°, d_{15} = 1.052, n_D = 1.48373 und Semmler und Risse Sdp_{10} , = 165–170°, d_{20} = 1.0509, n_D = 1.48482, α_D = – 32° 24'. Die höhere Drehung des vom künstlichen Cedren erhaltenen Esters ist jedenfalls der größeren Reinheit des Produktes zuzuschreiben, für die auch die engeren Grenzen der Siedetemperatur sprechen. Die Semicarbonsäure, die sich, aus Methylalkohol umkrystallisiert, schön sphärokrystallinisch und drusenartig abschied, schmolz bei 193.5°; auf N-Gehalt analysiert, ergaben sich aus 0.1559 g Sbst. dieser 18.1 ccm N bei 15° und 762 mm Druck, woraus sich 13.1% N-Gehalt ergab.

¹⁾ B. 40, 3521 [1907].

²⁾ B. 45, 355 [1912].

Aus $C_{16}H_{27}N_3$ berechnet sich 13.5% N. Gleiches Analysenresultat gewann Hoffman.

Darstellung der Cedren-dicarbonensäure. Da nach der auffallenden Ähnlichkeit der Cedren-ketosäure mit der vom natürlichen Cedren hergestellten anzunehmen war, daß wie dort¹⁾ auch hier eine Methylketosäure vorliegt, wurde eine Oxydation mit Natriumhypobromit vorgenommen. Reichliche Bromoformbildung bestätigte die Annahme einer auch hier vorliegenden Methylketosäure. Das Oxydationsprodukt wurde nach einer Reinigung durch Wasserdampf mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt in der Reihe 174, 178, 181, 182.5, 182.5° anstieg und sich so bei 182.5° konstant einstellte. Semmler und Risse geben genau den gleichen Schmelzpunkt für die Cedren-dicarbonensäure aus dem natürlichen Cedren an. Letztere wurde zu diesem Zwecke hergestellt, bis zum Schmp. 182.5° durch Umkrystallisieren gereinigt und erlitt mit der Cedrendicarbonensäure aus künstlichem Cedren bei kombinierter Schmelzpunktsuntersuchung keine Depression. Hierin liegt der sicherste Beweis, daß zwei aus beiden Cedrenen auf gleichem Wege hergestellte Derivate identisch sind. Eine Dicarbonensäure wurde analysiert, und es ergaben sich aus 0.1294 g Sbst. 0.0991 g H_2O , 0.3117 g CO_2 , woraus sich berechnen 65.70% C und 8.57% H; für $C_{14}H_{22}O_4$ berechnen sich 66.1% C und 8.59% H. Es war uns von Interesse festzustellen, ob die Dicarbonensäure eine *cis*- oder *trans*-Form hat. Eine Anhydridbildung wurde hierzu durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig wasserfreiem Natriumacetat versucht. Es wurde jedoch ein unklares Resultat erhalten, da sich das gebildete Produkt selbst bei Vakuumdestillation zersetzte.

Auf gleiche Art, wie aus der Cedrenketosäure der Methylester über das Silbersalz mit Methyljodid hergestellt wurde, erhielten wir einen Cedren-dicarbonensäure-dimethylester mit den physikalischen Daten: $Sdp_{14} = 180-185^\circ$, $\alpha_D = -32^\circ 12'$, $n_D = 1.48142$, $d_4 = 1.075$. Semmler und Risse geben als Daten für den Ester aus natürlichem Cedren an: $Sdp_{13} = 179-183^\circ$, $d_{20} = 1.0778$, $n_D = 1.48084$, $\alpha_D = -31^\circ 36'$. Auch hierin bestätigt sich die Identität beider Cedrendicarbonensäuren.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Die bei der Oxydation des künstlichen Cedrens mit Ozon gewonnene Ketosäure ist ebenso eine Methylketosäure wie die auf gleiche Art hergestellte Ketosäure aus dem natürlichen Cedren und läßt sich ebenso in eine Cedren-

¹⁾ B. 45, 355 [1912].

dicarbonsäure überführen, die einen Schmelzpunkt hatte, der nicht nur gleich war, sondern auch kombiniert mit der Dicarbonsäure aus natürlichem Cedren keine Schmelzpunktsdepression erlitt. Der Ester zeigte gleiche Daten, vor allem gleiche Drehung. Hieraus folgt, daß im natürlichen Cedren das künstliche vorkommt, jedoch wird das natürliche Cedren wegen seines höheren Siedepunktes noch andere isomere Sesquiterpene enthalten; vielleicht ist etwas semicyclisches Cedren als Beimengung anzunehmen.

Jedenfalls kommt das stark linksdrehende künstliche Cedren im natürlichen Cedren vor.

Breslau, Technische Hochschule, im März 1912.

200. P. Brigl: Ringschlüsse mit Hilfe von Cyanamid. I. Cyanamid und Acetessigester.

[Aus dem Physiol.-chem. Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Mai 1912.)

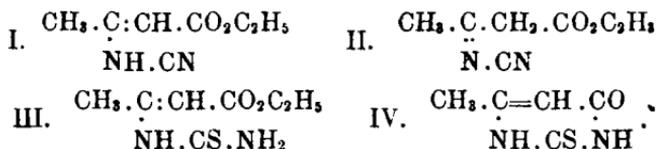
Die Tatsache, daß Cyanamid durch sein Natrium- und Calciumsalz jetzt bequem zugänglich geworden ist, legt den Gedanken nahe, diesen reaktionsfähigen Körper mehr als bisher zu Synthesen zu verwenden. Besonders erscheint es aussichtsreich, von ihm aus zu Ringssystemen verschiedener Art zu gelangen. Einzelbeobachtungen gibt es schon verschiedene. Eine der ältesten ist wohl die Bildung des Kreatinins über das Kreatin aus Methylglycin und Cyanamid¹⁾. Systematische Untersuchungen liegen jedoch noch nicht vor.

Im Folgenden soll vorläufig die Darstellung eines Körpers, der für weitere Versuche als Ausgangsmaterial dient, und zugleich seine Überführung in ein Pyrimidin-Derivat beschrieben werden.

Acetessigester und Cyanamid kondensieren sich durch Natriumalkoholat als Kondensationsmittel zu dem Mononatriumsalz eines Körpers $C_7H_{10}O_3N_2$, der also nach der Gleichung entstanden ist:



Der Körper wurde als β -Cyanamido-crotonsäure-äthylester (Formel I) angesprochen.



¹⁾ Streker, J. 1868, 686.