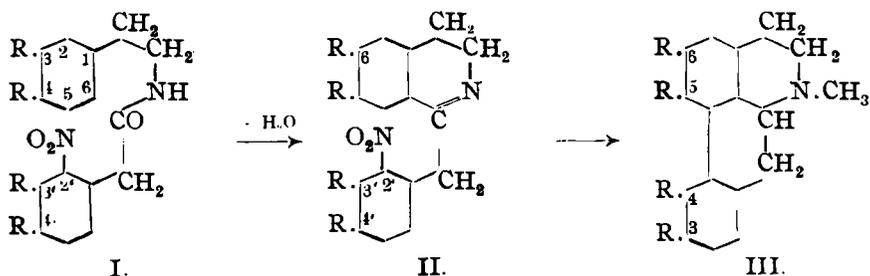


**236. Heisaburo Kondo und Saburo Ishiwata:
Studien zur Synthese der Aporphin-Alkaloide (I. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 30. März 1931.)

Seit der Glauцин-Synthese aus Papaverin durch Gadamer¹⁾ wurden viele derartige Untersuchungen von verschiedenen Seiten²⁾ durchgeführt, unter denen die Isochinolin-Synthese von Bischler und Napieralski³⁾ am öftesten angewandt wurde. Sie besteht darin, daß man erst aus dem Säureamid (I) unter Anwendung von Entwässerungsmitteln, wie Phosphorverbindungen, ein Isochinolin (II) synthetisiert und dann durch die Phenanthren-Synthese von Pschorr⁴⁾ zu Aporphin-Derivaten (III) gelangt. So verläuft die Synthese des Corytuberin-dimethyläthers ungefähr folgendermaßen ($R = CH_3, O$):



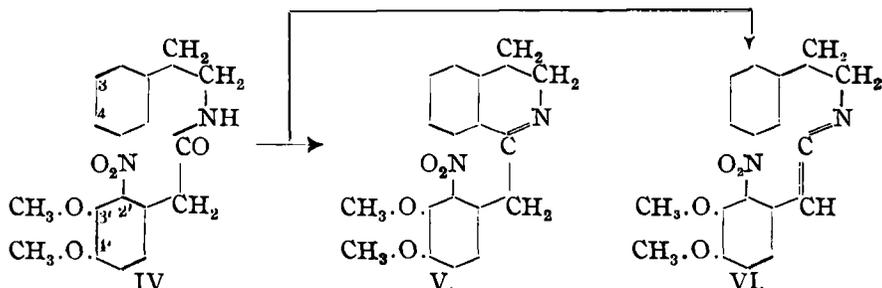
Ebenso wurden Laurotetanin-methyläther (3.4.6.7-Tetramethoxyaporphin), Bulbocapnin-methyläther (6.7-Methylenedioxy-3.4-dimethoxyaporphin), Morphothebain-dimethyläther (3.4.6-Trimethoxyaporphin), 2.3.6.7-Tetramethoxy- und 5.6-Dimethoxyaporphin in analoger Weise synthetisiert.

Nun sehen wir aber in vielen der genannten Literaturstellen, daß nur solche Säure-amide glatt in Alkaloide übergeführt werden konnten, die in der Stellung 3 (s. Formel I) substituiert sind, während die Säure-amide, bei denen diese Synthese mißlungen ist, sämtlich in der Stellung 3 nur Wasserstoff enthalten; so erhielten Kay und Pictet aus *N*-[2'-Nitro-homoveratroyl]-

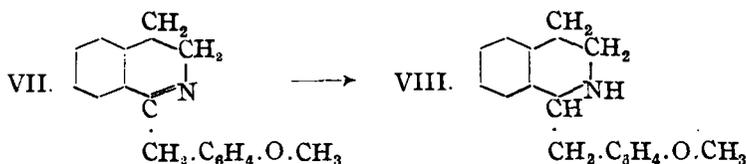
¹⁾ Arch. Pharmaz. **249**, 680 [1911].

²⁾ Gadamer, Oberlin, Schoeler, Arch. Pharmaz. **268**, 81 [1925]; Kay, Pictet, Journ. chem. Soc. London **108**, 947 [1913]; Gulland, Haworth u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **1928**, 581, 1132, 1834, 2083, **1929**, 658, 1444, 1666; Späth, Hromatka, B. **61**, 1334, 1692 [1928], **62**, 325 [1929]; R. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan **519**, 429 [1925]. ³⁾ B. **26**, 1903 [1893]. ⁴⁾ B. **29**, 496 [1896].

β -phenäthylamin (IV) kein Benzyl-dihydro-isochinolin (V), sondern eine isomere neutrale Substanz (VI):



Späth und Hromatka⁵⁾ versuchten, dieselbe Reaktion unter Anwendung von viel überschüssigem P_2O_5 durchzuführen, und gewannen nur wenig basische Substanz (V) neben viel VI. Wenn das Ausgangs-Säure-amid aber keine Nitrogruppe in Stellung 2' besitzt, so geht der Ringschluß zum Isochinolin wieder normal vor sich: wie wir festgestellt haben (s. im experimentellen Teil), läßt sich *N*-[4'-Methoxy-phenacetyl]- β -phenäthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, durch Behandlung mit $POCl_3$ in Toluollösung und Reduktion der erhaltenen Dihydro-isochinolin-Base (VII) in 1-Anisyl-tetrahydro-isochinolin (VIII) überführen:

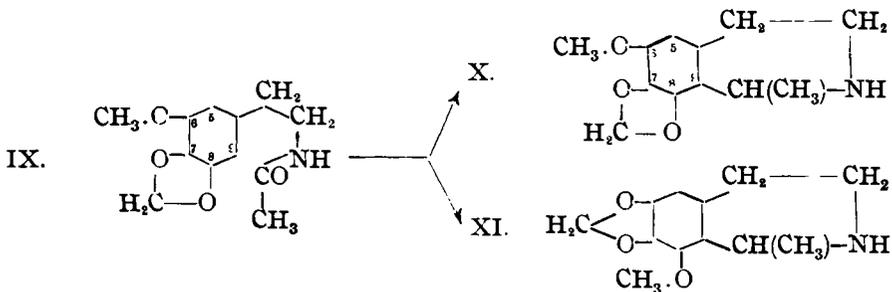


Diese beiden Tatsachen zeigen, wie groß der Einfluß der in Stellung 2' befindlichen Nitrogruppe auf die $\dot{C}H_2$ -Gruppe ist; beim Vorhandensein der Nitrogruppe tritt aus dem System $-CH_2 \cdot CO \cdot NH-$ Wasser aus, ohne daß es zum Isochinolin-Ringschluß kommt. Um den Einfluß der in Stellung 2' stehenden Nitrogruppe auszuschließen, versuchten wir dieselbe Reaktion mit dem 2'-Amino- und mit 2'-Acetamino-homoveratroyl- β -phenäthylamin, doch wurde nur ganz wenig basische Substanz erhalten. Anscheinend muß also in *para*-Stellung zu dem den Isochinolin-Ringschluß vermittelnden Kohlenstoffatom 6 (s. Formel I) eine Seitenkette vorhanden sein, wenn man nach der Pictetschen Synthese⁶⁾ ein Benzyl-dihydro-isochinolin-Derivat glatt darstellen will. Der Einfluß dieser Seitenkette muß so stark sein, daß er den der Nitrogruppe genügend übertreffen kann, um eine innere Anhydrierung des Systems $-CH_2 \cdot CO \cdot NH-$ verhindern zu können⁷⁾.

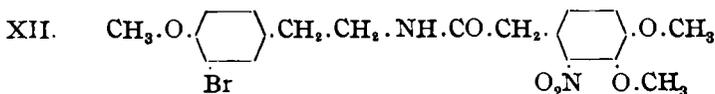
⁵⁾ B. 62, 325 [1929]. ⁶⁾ Kay, Pictet, Journ. chem. Soc. London 103, 947 [1913].

⁷⁾ vergl. hierzu auch Mannich, Arch. Pharmaz. 265, 2 [1927], sowie die vergleichenden Versuche von Gulland, Haworth und Mitarbeitern, Journ. chem. Soc. London 1929, 1444, 1666, aus 3-Amino- β -phenäthylamin und 3-Amino-4-methoxy- β -phenäthylamin zu Isothebain-methyläther bzw. Aporphin-dimethyläther zu gelangen.

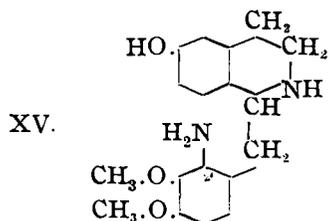
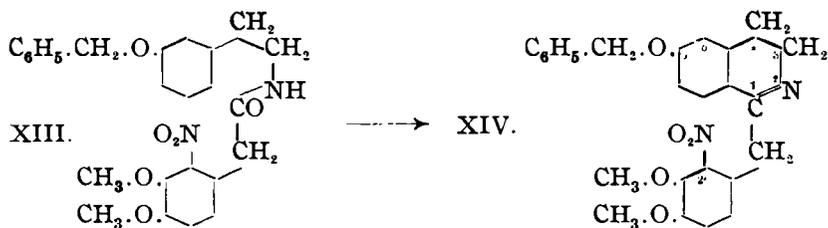
Vor kurzem versuchten Späth und Gangl⁸⁾, ein Isochinolin aus *N*-Acetyl-homomyristicylamin (IX) durch Behandlung der siedenden Toluollösung mit P_2O_5 darzustellen, sie gewannen nach Reduktion hauptsächlich *rac:m*. Anhalonin (X) (6-Methoxy-1-methyl-7.8-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin) neben wenig des Isomeren XI:



Daraus ist ersichtlich, daß die in 6 stehende Methoxygruppe den in 9 stehenden Kohlenstoff (s. Formel IX) stärker beeinflußt, als die in 8 stehende Methylenoxygruppe den Kohlenstoff in 5. Wir fragten uns nun, welche Atomgruppe in die Stellung 3 (s. Formel I) eintreten müßte, um das in Stellung 6 stehende Kohlenstoffatom für den Isochinolin-Ringschluß zu befähigen. Diese Atomgruppe mußte ferner nach erfolgtem Ringschluß leicht wieder entfernt werden können, um die Synthese des Aporphins, Isothebain-methyläthers usw. zu ermöglichen. Zu diesem Zweck haben wir zunächst 3-Brom- β -phenäthylamin bzw. 3-Brom-4-methoxy- β -phenäthylamin mit 2-Nitro-homoveratrumsäure gekuppelt, jedoch gelang bei diesen Produkten (z. B. XII) der Isochinolin-Ringschluß nicht, da nur wenig basische und viel neutrale Substanz entstand, die durch Hydrierung und Erhitzen mit Palladium-Kohle auf 200° keine Isochinolin-Derivate bildete. Erst mit der Benzyloxygruppe hatten wir den gewünschten Erfolg: Da die Kondensation des 3-Benzyloxy-benzaldehyds mit Nitro-methan keine gute Ausbeute gibt, gingen wir vom β -Nitro- α -[3-carbäthoxy-phenyl]-äthylen, $O_2N.CH:CH.C_6H_4.O.CO_2.C_2H_5$, aus, das über β -Nitro- α -[3-benzyl-oxy-phenyl]-äthylen, $O_2N.CH:CH.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$, und 3-Benzyl-oxy- β -phenäthylamin, $H_2N.CH_2.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$, in das Säureamid (XIII) verwandelt wurde, mit dem der Isochinolin-Ringschluß zu XIV fast quantitativ gelang. Die Benzylgruppe ist sehr leicht zu entfernen, z. B. durch Lösen in konz. Salzsäure. Verb. XIV wird von Zinkstaub und verd. Salzsäure zu 6-Oxy-1-[2'-amino-3'.4'-dimethoxy-benzyl]-tetrahydro-isochinolin (XV), durch katalytische Hydrierung jedoch in das



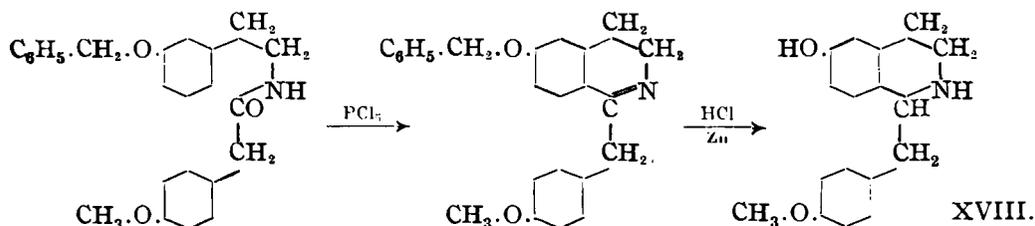
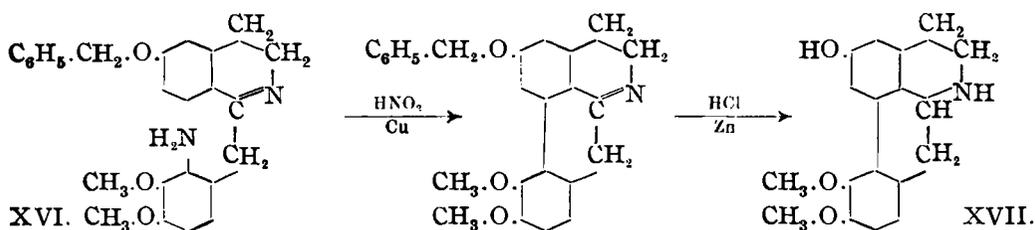
⁸⁾ Monatsh. Chem. 44, 103 [1923].



entsprechende Nitroderivat übergeführt. Während hierbei die Benzylgruppe abgelöst wird, bleibt sie bei elektrolytischer Reduktion von XIV erhalten, wobei die Ausbeute an 6-Benzyl-oxy-1-[2'-amino-3',4'-dimethoxy-benzyl]-dihydro-isochinolin (XVI) fast quantitativ ist. Dieses endlich wird durch die Pschorrsche Phenanthren-Synthese und anschließende Spaltung und Reduktion durch Salzsäure und Zinkstaub direkt in 6-Oxy-3,4-dimethoxy-noraporphin (XVII) übergeführt.

Ebensogut konnten wir in analoger Weise 6-Oxy-1-anisyl-tetrahydro-isochinolin (XVIII) synthetisieren. Welche Alkyl- oder Arylgruppen sich außer Benzyl für unseren Zweck eignen, wollen wir durch weitere Untersuchungen ermitteln.

Ebensogut konnten wir in analoger Weise 6-Oxy-1-anisyl-tetrahydro-isochinolin (XVIII) synthetisieren. Welche Alkyl- oder Arylgruppen sich außer Benzyl für unseren Zweck eignen, wollen wir durch weitere Untersuchungen ermitteln.



Beschreibung der Versuche.

I. 1-Anisyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (VIII).

Das erforderliche β -Phen-äthylamin erhielten wir durch elektrolytische Reduktion des β -Nitro- α -phenyl-äthylens nach T. Kondo⁹⁾.

Chlorhydrat: Schmp. 217—218° (sintert bei 215°).

0.1032 g Subst.: 0.0937 g AgCl. — $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NCl}$. Ber. Cl 22.56. Gef. Cl 22.46.

⁹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 169 [1928]; C. 1928, II 55.

Zwecks Überführung in *N*-[4'-Methoxy-phenacetyl]- β -phenäthylamin wurde in eine Lösung von 3.4 g β -Phenäthylamin in Benzol eine Benzol-Lösung von ca. 4.2 g Homoanissäure-chlorid unter Kühlung eingetragen; zur Entfernung von unverändertem Amin wurde die ausgeschiedene Krystallmasse mit verd. Salzsäure wiederholt geschüttelt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 95°. Ausbeute etwa 6.2 g.

0.1038 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₂N. Ber. C 75.78. H 7.12. Gef. C 75.77. H 7.13.

Zur Überführung in die Base VII wurden 2.5 g Säureamid mit 6 ccm POCl₃ in 10 ccm wasser-freiem Toluol bis zum gelinden Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. versetzt man mit Eiswasser, macht mit konz. Natronlauge alkalisch und schüttelt die wäßrige Schicht mit Äther aus. Die so erhaltene Dihydrobase VII bildet ein schwach gelbliches, nicht erstarrendes Öl; Ausbeute etwa 1.2 g. Zur Reduktion wurden 1.2 g mit 20 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Alkohol und viel Zinkstaub 30 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde stark ammoniakalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die so als Öl isolierte freie Base VIII wird durch verd. alkohol. Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, das sich krystallinisch abscheidet. Es wird durch Umlösen aus Äther-Alkohol gereinigt. Farblose Nadeln, Schmp. 215°; Ausbeute 0.7 g.

0.1138 g Sbst.: 0.0598 g AgCl. — C₁₇H₁₉ON, HCl. Ber. Cl 12.24. Gef. Cl 13.00.

2. 6-Oxy-3.4-dimethoxy-noraporphin (XVII).

Man mischt 6 g 3-Benzoyloxy-benzaldehyd (Schmp. 53°) mit 20 ccm Alkohol und 2.5 g Nitro-methan und trägt in kleinen Mengen unter Eiskühlung Natriumäthylat-Lösung (aus 2.5 g Natrium und 35 ccm Alkohol) ein. Nach 1/2 Stde. wird das Ganze in mit Eis versetzte verd. Salzsäure eingegossen. Die ausgeschiedenen Krystalle — β -Nitro- α -[3-benzyloxyphenyl]-äthylen — krystallisiert man aus heißem Alkohol um. Gelbe Nadelchen, Schmp. 93°.

0.1486 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 70.57, H 5.14. Gef. C 70.65, H 5.31.

Die elektrolytische Reduktion nach T. Kondo⁹⁾ und Y. Tanaka¹⁰⁾ führt zum 3-Benzoyloxy- β -phenäthylamin.

Chlorhydrat: Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol), Schmp. 180°. — Bromhydrat: Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol), Schmp. 183°.

0.1158 g Sbst.: 0.0702 g AgBr.

C₁₆H₁₇ON, HBr. Ber. Br 25.94. Gef. Br 25.80.

Aus 3.7 g dieser Base und 4.1 g 2-Nitro-homoveratrumsäurechlorid entsteht nach Schotten-Baumann in guter Ausbeute das Amid XIII, ein nicht erstarrendes Öl. Zur Überführung in das Dihydro-isochinolin XIV versetzt man die Lösung von 6.9 g in 40 ccm Chloroform mit 9 g PCl₅, worauf sich in 2 Stdn. allmählich gelbe Krystalle des Hydrochlorids abscheiden. Man versetzt mit Petroläther und saugt ab. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 210° (unt. Zers.). Ausbeute 6.7 g (theoretisch). Die freie Base XIV erhält man durch Zersetzen des Hydrochlorides als amorphes Pulver, das

¹⁰⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 49, 47 [1929]; C. 1929, I 2978.

durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in weißen Prismen, Schmp. 130°, erhalten wird. Das Jodmethylat schmilzt bei 142—143°, das Sulfat bei 163°.

0.0970 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 0.0348 g AgCl.
 C₂₅H₂₄O₆N₂, HCl. Ber. C 62.95, H 5.73, Cl 7.75.
 Gef. „ 62.76, „ 5.67, „ 7.68.

Base XIV läßt sich elektrolytisch mit guter Ausbeute zu XVI reduzieren: Kathode: Bleiplatte; Kathoden-Flüssigkeit bestand aus: 100 ccm Alkohol, 50 ccm Eisessig, 20 ccm konz. Salzsäure; Anoden-Flüssigkeit aus: 20-proz. Schwefelsäure; 10 V, 3—4 Amp. Das Chlorhydrat bildet weiße, prismatische Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 223°.

0.0986 g Sbst.: 0.0612 g AgCl.
 C₂₅H₂₈O₃N₂, 2HCl. Ber. Cl 15.35, Gef. Cl 15.36.

Um zu XVII zu gelangen, fügt man zu einer Lösung von 3 g des Dihydroisochinolins XVI in 17 ccm 2-n. Schwefelsäure unter Kühlung tropfenweise Natriumnitrit-Lösung in ganz geringem Überschuß hinzu und dann allmählich 1 g getrocknetes Kupferpulver. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wurde mit Chloroform geschüttelt, der von Chloroform befreite Rückstand in Methylalkohol aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Der Äther-Rückstand, der aus 6-Benzyl-oxy-dihydro-base besteht, wurde durch Reduktion mit Zink und 10-proz. Salzsäure in die 6-Oxy-noraporphin-Base XVII übergeführt. Diese ölige freie Base krystallisiert in Nadeln, Schmp. 125°, nach langer Zeit, während das Chlorhydrat aus Alkohol. Salzsäure bald in Form von weißen Nadeln, Schmp. 265°, auskrystallisiert. Das 6-Oxy-3,4-dimethoxy-noraporphin (XVII) gibt folgende Farbenreaktionen: Fröhde-Reag.: tiefblau, Erdmanns Reag.: rotbraun.

0.1020 g Sbst.: 0.0436 g AgCl.
 C₁₈H₁₉O₃N, HCl. Ber. Cl 10.61, Gef. Cl 10.58.

0.1038 g Sbst.: 0.2478 g CO₂, 0.0578 g H₂O.
 Ber. C 64.88, H 6.04, Gef. C 65.12, H 6.25.

Wie im allgemeinen Teil erwähnt, ist die Ausbeute bei der Darstellung des β-Nitro-α-[3-benzyloxy-phenyl]-äthylens aus 3-Benzyl-oxy-benzaldehyd und Nitro-methan nur schlecht; es empfiehlt sich der Umweg über β-Nitro-α-[3-carbäthoxy-phenyl]-äthylen, das aus 3-Carbäthoxy-benzaldehyd (Sdp.₃₅ 182—183°) und Nitro-methan in guter Ausbeute gewonnen wird. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 83°.

0.1222 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0510 g H₂O.
 C₁₁H₁₁O₆N. Ber. C 55.61, H 4.68, Gef. C 55.49, H 4.64.

3. 6-Oxy-1-anisyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (XVIII).

3-Benzyl-oxy-β-phenäthylamin wird mit [4-Methoxy-phenyl]-essigsäure-chlorid zu N-[4'-Methoxy-phenacetyl]-3-benzyloxy-β-phenäthylamin kondensiert; vergl. oben bei N-[4'-Methoxy-phenacetyl]-β-phenäthylamin. Weiße, prismatische Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 96°.

0.1045 g Sbst.: 0.2934 g CO₂, 0.0624 g H₂O.
 C₂₄H₂₅O₃N. Ber. C 76.98, H 6.62, Gef. C 76.56, H 6.62.

2 g dieses Säure-amids werden in 15 ccm Chloroform gelöst, mit 2.3 g PCl₅ versetzt und 2 Stdn. stehen gelassen. Petroläther scheidet daraus das

Chlorhydrat des 6-Benzoyloxy-1-anisyl-3,4-dihydro-isochinolins in blaßgelben Nadeln ab. Weiße Nadelchen (aus Äther-Alkohol), Schmp. 135°. Aus der wäßrigen Lösung wird durch konz. Sodalösung die freie Base abgeschieden. Gruppen von weißen Nadeln, Schmp. 97°.

0.1366 g Subst.: 0.0484 g AgCl.

$C_{24}H_{23}O_4N$, HCl. Ber. Cl 9.00. Gef. Cl 8.78.

1 g dieses Hydrochlorides wird in 10-proz. Essigsäure unter Zusatz von 2 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung und 0.3 g Tierkohle katalytisch reduziert, wobei es etwa 60 ccm Wasserstoff aufnimmt. Das von Palladium und Tierkohle befreite Reaktionsgemisch wird mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Aus dem Äther-Auszug erhält man das 6-Oxy-1-anisyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (XVIII) als Öl, das durch alkohol. Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt wird. Weiße Krystalle, Schmp. 223°.

0.1032 g Subst.: 0.0456 g AgCl.

$C_{17}H_{19}O_4N$, HCl. Ber. Cl 11.61. Gef. Cl 11.21.

4. Zwischenprodukte für weitere Versuche.

β -Nitro- α -[3-brom-phenyl]-äthylen: Aus 3-Brom-benzaldehyd und Nitro-methan in üblicher Weise erhalten. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 59–60°. Liefert bei Elektro-Reduktion 3-Brom- β -phenäthylamin. Chlorhydrat: Schmp. 225°; Bromhydrat: Schmp. 235–236°.

0.1280 g Subst.: 0.1602 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$, HBr. Ber. Br 53.10 Gef. Br 53.22.

Die Base gibt mit 2-Nitro-homoveratrum-säure-chlorid nach Schotten-Baumann das *N*-[2-Nitro-homoveratroyl]-3-brom- β -phenäthylamin. Farblose Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 78°.

0.1166 g Subst.: 0.2200 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

$C_{18}H_{19}O_6N_2Br$. Ber. C 51.07, H 4.53. Gef. C 51.71, H 4.02.

1 g dieses Amids wird mit 15 ccm Toluol und 5 g POCl₃ 1½ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann auf Eis gegossen. Die toluolische Lösung wurde vom Toluol befreit und der Rückstand mit Petroläther gereinigt. Das so erhaltene β -[β -(3-Brom-phenyl)-äthylimino]- α -[2-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-äthylen bildet gelbliche Nadeln, erweist sich als neutrale Substanz und schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 134–135°.

0.1034 g Subst.: 0.2176 g CO₂, 0.0422 g H₂O.

$C_{18}H_{19}O_4N_2Br$. Ber. C 53.3, H 4.23. Gef. C 54.1, H 4.29.

Die katalytische Reduktion in Aceton bei Gegenwart von Palladium und Tierkohle führt zum β -[β -(3-Brom-phenyl)-äthylamino]- α -[2-nitro-3,4-dimethoxy-phenyl]-äthan: hellgelbe Krystalle, Schmp. 110–111°.

β -Nitro- α -[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylen: Aus 3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd und Nitro-methan. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 108–109°. Gibt mit Schwefelsäure eine blutrote Färbung; die Lösung wird nach einiger Zeit grün und scheidet dann einen violettroten Niederschlag ab.

0.1536 g Subst.: 0.1114 g AgBr. — $C_9H_9O_3NBr$. Ber. Br 30.98. Gef. Br 30.71.

Liefert bei der Elektro-Reduktion 3-Brom-4-methoxy- β -phen-
äthylamin. Chlorhydrat: Schmp. 215–216⁰; Bromhydrat: Schmp. 213⁰.

0.1470 g Sbst.: 0.1760 g AgBr.

$C_9H_{12}ONBr$, HBr. Ber. Br 51.4. Gef. Br 50.94.

Die Base gibt mit 2-Nitro-homoveratrumsäure-chlorid nach
Schotten-Baumann das *N*-[2-Nitro-homoveratroyl]-3-brom-4-
methoxy- β -phenäthylamin (XII). Weiße Nadelchen (aus Alkohol),
Schmp. 104–105⁰.

0.1532 g Sbst.: 0.0642 g AgBr.

$C_{19}H_{21}O_6N_2Br$. Ber. Br 17.64. Gef. Br 17.83.

0.5 g dieses Säure-amides werden in 7 ccm Toluol gelöst und mit
2 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Aufarbeitung, wie beim
methoxy-freiem Säure-amid beschrieben. Das erhaltene β -[β -(3-Brom-
4-methoxy-phenyl)-äthylimino]- α -[2-nitro-3,4-dimethoxy-
phenyl]-äthylen, eine neutrale Substanz, krystallisiert aus Benzol + Petrol-
äther in gelben Nadeln, Schmp. 147–148⁰.

0.1170 g Sbst.: 0.2250 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .

$C_{19}H_{19}O_5N_2Br$. Ber. C 52.41, H 4.40. Gef. C 52.44, H 4.13.

237. A. Blumann und L. Schulz: Über Cedrenen, $C_{15}H_{22}$, und seine Umwandlung in Cedren.

[Aus d. Laborat. d. Vanillin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg-Billbrook.]

(Eingegangen am 25. April 1931.)

In unserer Arbeit über die Autoxydation des Cedrens¹⁾ erwähnten
wir, daß sich bei der Acetylierung des aus dem Cedren entstandenen
sekundären Alkohols sehr leicht ein Sesquiterpen bildet. Wir hatten
damals angegeben, daß es linksdrehend ist; nachdem wir aber unsere Arbeiten
wieder aufgenommen hatten, mußten wir feststellen, daß es stark rechts
dreht. Eine Berichtigung ist bereits veröffentlicht worden²⁾. Wir bezeichnen
diesen Kohlenwasserstoff, welcher durch eine Reihe merkwürdiger Eigen-
schaften auffällt, als Cedrenen. Seine Bildung aus dem oben erwähnten
Sesquiterpenalkohol erfolgt so leicht, daß man bereits bei der Reduktion
des Cedrenons³⁾ nach Ponndorf⁴⁾ erhebliche Mengen gewinnt. Man
könnte ihn geradezu ein Verbenen der Sesquiterpen-Reihe nennen, da sein
Verhalten in chemischer Hinsicht diesem Terpen außerordentlich ähnlich
ist⁵⁾. Er entsteht auf die gleiche Weise unter Umkehrung der optischen
Drehung, besitzt wie dieses eine konjugierte Doppelbindung und geht mit

¹⁾ B. 62, 1699 [1929].

²⁾ B. 63, 2680 [1930].

³⁾ Uns erscheint die Bezeichnung „Cedrenon“ für das Semmlersche „Cedron“
zweckmäßiger, nicht nur weil bereits ein anderer Stoff als „Cedron“ in der Literatur
aufgeführt ist (Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, 1126 [1923]),
sondern auch, um den ungesättigten Charakter des Ketons bereits im Namen zum Aus-
druck zu bringen. Den zugehörigen Alkohol nennen wir demzufolge „Cedrenol“ mit
dem Zusatz „vom Schmp. 103–104⁰“, um damit den Unterschied vom flüssigen Cedrenol
hervorzuheben, welches zuerst von Semmler und Erw. Mayer (B. 45, 786 [1912])
gewonnen wurde.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chemie 39, 138 [1926].

⁵⁾ B. 54, 887 [1921].