

Liefert bei der Elektro-Reduktion 3-Brom-4-methoxy- $\beta$ -phen-  
äthylamin. Chlorhydrat: Schmp. 215–216<sup>0</sup>; Bromhydrat: Schmp. 213<sup>0</sup>.

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- $\beta$ -phenäthylamin (XII). Weiße Nadelchen (aus Alkohol),  
Schmp. 104–105<sup>0</sup>.

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  $\beta$ -[ $\beta$ -(3-Brom-  
4-methoxy-phenyl)-äthylimino]- $\alpha$ -[2-nitro-3,4-dimethoxy-  
phenyl]-äthylen, eine neutrale Substanz, kristallisiert aus Benzol + Petrol-  
äther in gelben Nadeln, Schmp. 147–148<sup>0</sup>.

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 Cedrens<sup>1)</sup> 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 worden<sup>2)</sup>. 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 Cedrenons<sup>3)</sup> nach Ponndorf<sup>4)</sup> erhebliche Mengen gewinnt. Man  
könnte ihn geradezu ein Verbenen der Sesquiterpen-Reihe nennen, da sein  
Verhalten in chemischer Hinsicht diesem Terpen außerordentlich ähnlich  
ist<sup>5)</sup>. Er entsteht auf die gleiche Weise unter Umkehrung der optischen  
Drehung, besitzt wie dieses eine konjugierte Doppelbindung und geht mit

<sup>1)</sup> B. 62, 1699 [1929].

<sup>2)</sup> B. 63, 2680 [1930].

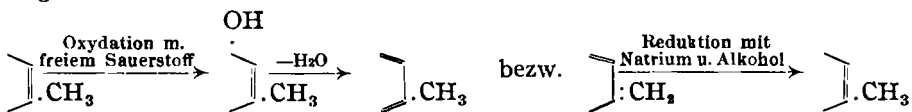
<sup>3)</sup> Uns erscheint die Bezeichnung „Cedrenon“ für das Semmlersche „Cedron“  
zweckmäßiger, nicht nur weil bereits ein anderer Stoff als „Cedron“ in der Literatur  
aufgeführt ist (Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 6, 1126 [1923]),  
sondern auch, um den ungesättigten Charakter des Ketons bereits im Namen zum Aus-  
druck zu bringen. Den zugehörigen Alkohol nennen wir demzufolge „Cedrenol“ mit  
dem Zusatz „vom Schmp. 103–104<sup>0</sup>“, um damit den Unterschied vom flüssigen Cedrenol  
hervorzuheben, welches zuerst von Semmler und Erw. Mayer (B. 45, 786 [1912])  
gewonnen wurde.

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chemie 39, 138 [1926].

<sup>5)</sup> B. 54, 887 [1921].

großer Leichtigkeit in ein schön krystallisiertes Dibromid über, wobei wiederum Drehungsumschlag erfolgt.

Durch Natrium und Alkohol wird es in gleicher Weise wie Verbenen reduziert, und zwar entsteht dabei unter Drehungswechsel Cedren, was nur durch Verschiebung der doppelten Bindung zu erklären ist, etwa in folgender Weise:



Es sei daran erinnert, daß aus dem Verbenen durch diese Reaktion ein Terpen gebildet wird, welches allem Anschein nach  $\alpha$ -Pinen ist<sup>6)</sup>. So verlockend es erscheint, aus dem außerordentlich ähnlichen Verhalten von Verbenen und Cedrenen auf die Konstitution des Cedrenens zu schließen, halten wir solche Schlüsse doch für zu gewagt. Der Nachweis, daß bei der Reduktion des Cedrenens mit Natrium und Alkohol Cedren entstand, wurde durch Überführung dieses Kohlenwasserstoffes in Cedrenon erbracht. Aus der Drehung des Cedrens ging nicht ohne weiteres hervor, daß es sich um ein völlig reines Produkt handelte. Wir versuchten daher, durch Erhitzen des Cedrenon-Semicarbazons nach Wolff reinstes Cedren zu erhalten, mußten aber feststellen, daß die Drehung anscheinend bei dem etwas gewaltsamen Verfahren zurückgeht. Natürliches linksdrehendes Cedren wurde bisher am reinsten von der Firma Antoine Chiris<sup>7)</sup> gewonnen, und zwar ermittelte diese Firma folgende optische Drehung:  $\alpha_D^{25} = -66^\circ 26'$ . Es gelang ihr auch zum ersten Male, einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff aus dem Cedernholzöl zu isolieren ( $\alpha_D^{25} = +29^\circ 40'$ ). Wir konnten uns davon überzeugen, daß das reinste linksdrehende Cedren dasjenige ist, welches man durch Behandeln von Cedrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ , mit Ameisensäure erhält. Darauf haben bereits F. W. Semmler und K. E. Spornitz<sup>8)</sup> hingewiesen. Immerhin bestand die Möglichkeit, daß die aus diesem durch Oxydation erhaltene Cedrenketosäure ihre Entstehung auch einem isomeren Cedren verdankte. Wir fanden jetzt, daß es bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessig nach Semmler Cedrenon und durch die Behandlung mit freiem Sauerstoff das Cedrenol vom Schmp.  $103-104^\circ$  lieferte. Im Einklang damit wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeuten von Keton bzw. Alkohol ganz bedeutend größer wurden, als wenn man vom ausfraktionierten Cedren ausging (vergl. dazu auch Semmler und Spornitz, a. a. O.).

Noch in anderer Hinsicht verhält sich das Cedrenen merkwürdig. Es neigt sehr zur Polymerisation und verwandelt sich insbesondere bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid oder auch schon beim Sieden unter gewöhnlichem Druck in eine pulverförmige, amorphe, geruchlose Masse. Diese geht beim Erhitzen im Vakuum leicht wieder in das ursprüngliche Cedrenen über, und zwar unter Erhaltung aller seiner Eigenschaften, selbst der optischen Aktivität. Die Drehung war sogar noch etwas höher als beim Ausgangs-Cedrenen, so daß man die Polymerisation geradezu als Reinigungsverfahren für diesen Kohlenwasserstoff ansehen kann.

<sup>6)</sup> Ruzicka u. Trebler, *Helv. chim. Acta* **4**, 566—574 [1921].

<sup>7)</sup> Contributions à la connaissance des huiles essentielles [Grasse 1929], S. 15.

<sup>8)</sup> B. **45**, 1555 [1912].

**Beschreibung der Versuche.**

## Cedrenen.

a) 300 g Cedrenol vom Schmp. 103–104°, durch Autoxydation aus Cedernholzöl entstanden, wurden 2 Stdn. mit 300 g Essigsäure-anhydrid und 45 g Natriumacetat auf 130° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fielen 80 g feste Substanz aus. Das Öl wurde neutral gewaschen und fraktioniert.

	Sdp. (23 mm)	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 16 g ...	130–138°	0.951	+117° 30'
2. 28 g ...	—145°	0.955	+110° 00'
3. 21 g ...	—150°	0.956	+103° 30'
4. 26 g ...	—160°	0.964	+81° 20'
5. 26 g ...	—172°	0.979	+34° 20'
6. 24 g ...	—180°	1.001	—40° 40'
7. 12 g ...	über 180°	1.015	—45° 30'
8. 65 g	saurer Rückstand.		

Fractionen 1 bis 3 = 65 g, nochmals fraktioniert, ergaben:

1'. 26 g	$d^{15} = 0.946$ , $\alpha_D = +130° 20'$
2'. 19 g	$d^{15} = 0.949$ , $\alpha_D = +125° 30'$
3'. 11 g	$d^{15} = 0.956$ , $\alpha_D = +102° 30'$

Weitere Fraktionierung und Destillation über Natrium lieferte schließlich 30 g Cedrenen mit:  $d^{15} = 0.9430$ ,  $\alpha_D = +141° 00'$ .

b) 50 g von der oben erhaltenen festen Substanz wurden im Vakuum bei 20 mm auf 210° erhitzt; es gingen 45 g Öl über, welches  $d^{15} = 0.957$ ,  $\alpha_D = +102° 40'$  hatte. Diese 45 g destilliert, gaben folgende Fractionen:

1*. 22 g	$d^{15} = 0.9445$ , $\alpha_D = +145° 10'$
2*. 10 g	$d^{15} = 0.9479$ , $\alpha_D = +139° 00'$
3*	10 g Rückstände.

Fraktion 1\* und 2\* = 32 g wurden über Natrium destilliert und gaben 30 g Sesquiterpen mit folgenden Eigenschaften:  $d^{15} = 0.944$ ,  $\alpha_D = +148° 20'$ .

## Cedrenen-Dibromid.

a) 6.7 g des nach a erhaltenen reinen Cedrenens wurden in 20 g Chloroform gelöst und bei  $-10°$  mit 5.3 g Brom in 20 g Chloroform vorsichtig versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verjagt und das fest zurückbleibende Bromid aus Petroläther umkrystallisiert. Erhalten 10 g = 83.5% d. Th. Cedrenen-Dibromid, Schmp. 93–95°. Es bildet schöne, derbe Prismen und zersetzt sich — im Gegensatz zum Verbänen-Dibromid — nicht beim Aufbewahren. — b) 6.7 g Cedrenen, aus dem polymeren Produkt erhalten, der über Na destillierten Fraktion 1\* und 2\*, wie unter a bromiert, gaben 11 g Cedrenen-Bromid = 92% d. Th. Schmp. 93–95° unt. Zers. Beide Bromide gemischt, zeigten keine Schmelzpunkts-Erniedrigung und waren daher völlig gleich.

Es handelt sich also bei dem festen Körper um ein Polymeres des Cedrenens, das durch Erhitzen zum reinen Monomeren depolymerisiert wird.

4.15 mg Sbst.: 7.460 mg  $CO_2$ , 2.230 mg  $H_2O$ . — 4.245 mg Sbst.: 7.700 mg  $CO_2$ , 2.350 mg  $H_2O$ . — 11.025 mg Sbst.: 11.485 mg AgBr. — 12.520 mg Sbst.: 12.930 mg AgBr.

$C_{15}H_{22}Br_2$ . Ber. C 49.72, H 6.08, Br 44.20.  
Gef. „ 49.56, 49.46, „ 6.08, 6.19, „ 44.32, 43.95.

3 g Cedrenen-Dibromid in 27 g Benzol gelöst, zeigten  $\alpha_D^{15} = -34^{\circ} 30'$ .  $d^{15}$  der benzolischen Lösung war 0.919. Daraus folgt  $[\alpha]_D = -34.5^{\circ} \times 10/0.919 = 375.4^{\circ}$ . Die Drehung im Alkohol ist viel geringer, was vielleicht auf teilweisen Austausch deutet: 2 g Bromid in 38 g Alkohol zeigten  $\alpha_D = -6^{\circ} 45'$ ,  $d^{15} = 0.829$ , daraus  $[\alpha]_D = -6.75^{\circ} \times 100/5 \times 0.829 = -162^{\circ} 84'$  gegen  $-375.4^{\circ}$  in Benzol (s. o.). Noch auffälliger zeigt sich die Beweglichkeit des Broms bei der Titration mit alkohol. Kali: 0.85 g, in etwa 20 g Alkohol kalt gelöst, verbrauchten 4.00 ccm  $n/2$ -KOH = 42.6% des gesamten Broms. Nach 1-stdg. Verseifen wurden weitere 3.85 ccm  $n/2$ -KOH = 40.4% des gesamten Broms verbraucht, zusammen also 83.0% des gesamten Broms.

#### Reduktion des reinen Cedrenons nach Ponndorf.

49 g Cedrenon, Schmp.  $32-33^{\circ}$  (nach Semmler dargestellt), 150 g Isopropylalkohol und 10 g Aluminium-isopropylat wurden unter dauerndem Abdestillieren des Aceton-Isopropylalkohol-Gemisches erhitzt. Nach und nach wurden noch 30 g Aluminium-isopropylat und 350 g Isopropylalkohol zugegeben. Die Fraktionierung des Öles nach Neutralwaschen ergab folgende Fraktionen:

	Sdp. <sub>16</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 15 g ...	123—133 <sup>o</sup>	0.9595	+98 <sup>o</sup> 40'
2. 15 g ..	—143 <sup>o</sup>	0.967	+80 <sup>o</sup> 20'
3. 10 g ...	—175 <sup>o</sup>		+0 <sup>o</sup> 00'

Fraktionen 1 und 2=30 g, nochmals fraktioniert, gaben folgende Fraktionen:

1'. +120 <sup>o</sup> 20'
2'. +122 <sup>o</sup> 00'
3'. +120 <sup>o</sup> 00'
4'. +53 <sup>o</sup> 40'

Fraktionen 1' bis 3', über Natrium destilliert, zeigten  $d^{15} = 0.9455$ ,  $\alpha_D = +141^{\circ} 20'$ . Hieraus konnte in gewohnter Weise das Dibromid vom Schmp.  $93-95^{\circ}$  erhalten werden.

#### Darstellung von reinstem Cedrenen.

a) *l*-Cedren aus Cedrol: 160 g Cedrol (Schmp.  $86.5-87^{\circ}$ ) wurden nach Semmler mit der gleichen Menge 100-proz. Ameisensäure unter häufigem Umschütteln  $1/2$  Stde. erhitzt. Nach Aufarbeitung wurden 132 g reines Cedren ( $d^{15} = 0.9345$ ,  $\alpha_D = -85^{\circ}$ ) erhalten.

b) Oxydation von *l*-Cedren mit Sauerstoff: Diese Menge wurde mit 14 g Kobaltsiccativ versetzt und dann wurde 72 Stdn. lang bei  $30^{\circ}$  Sauerstoff hindurchgeleitet. Dabei wurde die Lösung immer dickflüssiger und erstarrte schließlich beim Abkühlen. Bei der Destillation mit überhitztem Dampf war die übergelassene Masse von Anfang an halbfest und wurde mit fortschreitender Destillation immer fester. Es verblieb eine erhebliche Menge Rückstand (etwa 30% des angewandten Cedrens). Das Destillat wurde scharf abgesaugt, der Ablauf im Vakuum fraktioniert:

	Sdp. <sub>16</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 15 g ...	130—135 <sup>o</sup>	0.955	—77 <sup>o</sup> 50'
2. 13.8 g ..	135—140 <sup>o</sup>	0.962	—81 <sup>o</sup> 40'

Der Rest erstarrte wieder.

Danach bestanden die Vorläufe größtenteils aus unangegriffenem Cedren. Die Gesamtmenge von abgesaugtem, auf Ton abgepreßtem Alkohol betrug 19 g. Er wurde aus der 10-fachen Menge Petroläther umkrystallisiert und

zeigte Schmp. 103—104°. In der gewohnten Weise  $\frac{1}{2}$  Stde. acetyliert, spaltete er leicht Wasser ab. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert, zuerst für sich, dann mehrfach über Natrium und zeigte folgende Eigenschaften:  $d^{15} = 0.9457$ ,  $\alpha_D^{15} = +163^{\circ} 20'$ , daraus  $[\alpha]_D = +172.710^{\circ}$ ,  $n_D^{19} = 1.52147$ . Sdp.<sub>764</sub> 262—262.5°. Nach einigen Minuten trat plötzlich Polymerisation ein, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Im Vakuum erhitzt, entstand aus dem Rückstand wieder Cedrenen.

#### Cedren aus Cedrenen.

11 g Cedrenen ( $d^{15} = 0.9455$ ,  $\alpha_D = +145^{\circ} 20'$ ) wurden in 100 g 96-proz. Alkohol gelöst und mit 10 g Natrium reduziert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff hatte  $\alpha_D = +44^{\circ}$ . Dieses Öl wurde in gleicher Weise mit derselben Menge Natrium noch 5-mal reduziert, wobei die Drehung umschlug:

Beim 2. Mal war  $\alpha_D = -2^{\circ}$ , beim 3. Mal  $-41^{\circ} 20'$ , beim 4. Mal  $-57^{\circ} 20'$ , beim 5. Mal  $-60^{\circ} 00'$ , beim 6. Mal  $-60^{\circ} 30'$ .

Das Endprodukt zeigte  $d^{15} = 0.9362$ ,  $\alpha_D = -60^{\circ} 30'$ ,  $n_D^{20} = 1.49809$ .

4.5 g des so erhaltenen Kohlenwasserstoffes in 25 g Eisessig wurden mit 4.5 g Chromsäure in 25 g Eisessig + 5 g Wasser bei Zimmer-Temperatur oxydiert. Das isolierte Keton zeigte  $d^{15} = 1.0167$ ,  $\alpha_D = -80^{\circ}$ . Es gab leicht ein Semicarbazon vom Schmp. 240.5°. Der Misch-Schmp. mit reinem Cedrenon-Semicarbazon lag ebenfalls bei 240.5°.

#### Cedren aus Cedrol.

Umwandlung reinsten Cedrens in Cedrenon: 150 g Cedren ( $d^{15} = 0.9345$ ,  $\alpha_D = -85^{\circ}$ ) wurden in 900 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 150 g  $\text{CrO}_3$  in Wasser und 900 g Eisessig wie üblich oxydiert. Nach Aufarbeitung wurden erhalten:

	Sdp. <sub>16</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 24 g ...	130—170°	0.9805	—70°
2. 26 g ...	173°	1.0115	—80° 30'
3. 31 g ...	—184°	1.018	—78° 30'
4. 44 g ...	—233°	1.046	—64° 30'
5. 23 g ...	—280°	(Cedrenketosäure).	

Fraktion 1—4 wurden nochmals fraktioniert und dann in gewohnter Weise in methylalkohol. Lösung auf Semicarbazon verarbeitet:

1. $\alpha_D = -78^{\circ} 30'$	4. $\alpha_D = -80^{\circ} 40'$
2. $\alpha_D = -80^{\circ} 40'$	5. $\alpha_D = -75^{\circ} 10'$
3. $\alpha_D = -81^{\circ} 30'$	

76 g Keton gaben 35.5 g trocknes Semicarbazon = 34.5% d. Th., Schmp. 240—242°. Diese Menge wurde nach Semmler mit Phthalsäure-anhydrid zersetzt. Erhalten wurden 18 g Keton, die beim Animpfen mit reinem Cedrenon sofort erstarrten. Aus den Mutterlaugen wurde mit Wasserdampf das nicht umgesetzte Öl abgetrieben; wir erhielten nach Fraktionierung im Vakuum:

	Sdp. <sub>19</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 4 g ....	140—152°	0.9607	—71° 20'
2. 6 g ....	—164°	0.9925	—74° 40'
3. 5 g ....	—175°	1.0126	—78° 00'

Die 3. Fraktion ergab wieder das gleiche Semicarbazon vom Schmp. 240.5° und erwies sich beim Zusammenschmelzen als reines Cedrenon-Semicarbazon.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde mit Phthalsäureanhydrid zerlegt; die einzelnen Fraktionen waren folgende:

	Sdp. <sub>16</sub>	$d^{15}$	$\alpha_D$
1. 6 g ...	158—158.5°	1.0067	—77° 20'
2. 9 g ...	158.5—162°	1.0102	—78° 20'
3. 20 g Rückstand.			

Aus Fraktion 1 und 2 wurde wieder das gleiche Semicarbazon vom Schmp. 240° erhalten. Das Cedren aus Cedrol liefert also genau so wie das natürliche Cedren nur ein einziges Keton.

Cedren aus Cedrenon-Semicarbazon: 30 g Semicarbazon vom Schmp. 240.5° wurden nach Wolff-Kishner mit einer Auflösung von 3 g Natrium in 40 g absol. Alkohol 8½ Stdn. auf 180° erhitzt. Die Wasserdampf-Destillation ergab Fraktionen mit folgender optischer Drehung:

$$1. \alpha_D = -53^\circ, 2. \alpha_D = -53^\circ, 3. \alpha_D = -12^\circ.$$

Nach Auswaschen mit Säure wurde 4-mal über Natrium destilliert; wir erhielten folgende Drehungswinkel:

$$1. \alpha_D = -58^\circ 40', 2. \alpha_D = -59^\circ 20', 3. \alpha_D = -62^\circ 40', 4. \alpha_D = -62^\circ 40'.$$

Erhalten wurden schließlich 6.5 g Cedren mit folgenden Eigenschaften:  $d^{15} = 0.9286$ ,  $\alpha_D = -62^\circ 40'$ ,  $n_D^{20} = -1.49478$ ; der Rest bestand aus Harz und stickstoffhaltigen Produkten.

Daraus wurde durch Oxydation mit Chromsäure Cedrenon ( $\alpha_D = -70^\circ 40'$ ,  $d^{15} = 1.0206$ ) erhalten, welches das Semicarbazon vom Schmp. 240.5° gab.

Kennzahlen des nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Cedrens:

Herkunft	$d^{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$
aus Cedrol .....	0.9340	—85° 00'	1.49817
aus Semicarbazon .....	0.9286	—62° 40'	1.49478
aus Cedrenen .....	0.9362	—60° 30'	1.49809

### 238. Géza Zemplén und Arpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, VI. Mitteil.: Synthese von Gentiobiose- und Cellobiosido-6-glykose-Derivaten }.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 20. April 1931.)

Die schönen Synthesen von Helferich haben gezeigt, wie man mit Hilfe der Trityl-Methode in 6-Stellung freie Glykose-Derivate erhalten kann, die dann durch Kuppelung mit Aceto-halogenverbindungen in Gegenwart von Silberoxyd zu zahlreichen Oligosacchariden führten.

Das aus Triacetyl-laevogykosan mit Titan-tetrachlorid leicht gewinnbare 1- $\alpha$ -Chlor-2,3,4-triacetyl-*d*-glykose (I)<sup>2)</sup> hat sich für Synthesen dieser

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: Géza Zemplén, Zoltán Bruckner u. Arpád Gerecs, B. 64, 744 [1931].

<sup>2)</sup> Géza Zemplén u. Zoltán Csürös, B. 62, 993 [1929].