

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].

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}	α_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 Subst.: 7.460 mg CO_2 , 2.230 mg H_2O . — 4.245 mg Snst.: 7.700 mg CO_2 , 2.350 mg H_2O . — 11.025 mg Subst.: 11.485 mg AgBr. — 12.520 mg Subst.: 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° 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. ₁₅	d^{15}	α_D
1. 15 g ...	123—133 ^o	0.9595	+98 ^o 40'
2. 15 g ..	—143 ^o	0.967	+80 ^o 20'
3. 10 g ...	—175 ^o		+0 ^o 00'

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

1'. +120 ^o 20'
2'. +122 ^o 00'
3'. +120 ^o 00'
4'. +53 ^o 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° 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. ₁₆	d^{15}	α_D
1. 15 g ...	130—135 ^o	0.955	—77 ^o 50'
2. 13.8 g ..	135—140 ^o	0.962	—81 ^o 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.₇₆₄ 262—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 CrO_3 in Wasser und 900 g Eisessig wie üblich oxydiert. Nach Aufarbeitung wurden erhalten:

	Sdp. ₁₆	d^{15}	α_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. ₁₉	d^{15}	α_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. ₁₆	d^{15}	α_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}	α_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- α -Chlor-2,3,4-triacetyl- d -glykose (I)²⁾ hat sich für Synthesen dieser

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

²⁾ Géza Zemplén u. Zoltán Csürös, B. 62, 993 [1929].