

209. W. Treibs: Konstitutions-Aufklärung einiger Sesquiterpene durch starken oxydativen Abbau, I. Mitteil.: Cedren und Cedrol.

(Eingegangen am 24. April 1935.)

Das tricyclische Sesquiterpen Cedren $C_{15}H_{24}$ (I) und der zugehörige tertiäre Sesquiterpenalkohol Cedrol, auch Cedern-Campher genannt, $C_{15}H_{26}O$ (II) gehören als Hauptbestandteile des Öles der verbreiteten virginischen Ceder oder red cedar (*Juniperus virginiana*) zu den leichtest zugänglichen Vertretern ihrer Verbindungsklasse. Semmler und Mitarbeiter¹⁾ bewiesen durch Vergleiche einiger Oxydationsprodukte, daß das künstliche, durch Wasser-Abspaltung aus Cedrol gewonnene Cedren mit dem Hauptbestandteil des natürlichen Cedrens identisch ist. Sie nahmen an, daß im Cedren ein bicyclisches Ringsystem A mit einem Sechsring B verbunden sei (III). Sämtliche charakteristischen Abwandlungen erfolgen am Sechsring B, dessen C-Skelett durch die Untersuchungen von Semmler¹⁾, Ruzicka²⁾ und Blumann³⁾ festgelegt wurde. Bei der Oxydation mit Chromsäure und bei der Autoxydation entstand unter Angriff der reaktionsfähigen,



der Doppelbindung benachbarten CH_2 -Gruppe das Keton Cedron oder besser Cedrenon $C_{15}H_{22}O$ (IV). Permanganat führte zum kristallisierten Glykol $C_{15}H_{26}O_2$ (V) und zu einer Keto-säure $C_{15}H_{24}O_3$ (VIa), die sich zu einer flüssigen Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (VIIa) abbauen ließ. Ozonisation des Cedrens ergab neben einem Keton $C_{14}H_{24}O$ (VIII), das aus einem Kohlenwasserstoff mit semicyclischer Methylen-Seitenkette entstanden sein dürfte, und einem angeblichen Diketon $C_{15}H_{24}O_2$ (IX), eine flüssige Keto-säure $C_{15}H_{24}O_3$ (VIb), aus der die charakteristische, zum Nachweis von Cedren verwertbare, kristallisierte Cedren-dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_3$ (VIIb) erhalten wurde. Das bicyclische System A ist dagegen äußerst beständig und ging aus allen chemischen Angriffen scheinbar unverändert hervor. Die Dehydrierungs-Methode mit Schwefel, die Ruzicka⁴⁾ erfolgreich auf viele Sesquiterpene angewandt hatte, versagte im Falle des Cedrens. Es wurde kein Naphthalin-Kohlenwasserstoff erhalten. Ein stärkerer oxydativer Angriff, der vielleicht zur völligen Aufspaltung des bicyclischen Systems A geführt hätte, wurde nicht versucht. Der bekannte Terpen-Forscher Simonsen⁵⁾ schreibt hierzu grundsätzlich: „In der Regel geben die gewöhnlichen Abbaumethoden mit Permanganat, Ozon, salpetriger Säure usw. bei Sesquiterpenen keine befriedigenden Resultate, da die erhaltenen Produkte schwierig kristallisieren und bei Abwesenheit einer Grundformel sich infolge ihres komplizierten Baues wenig zur Struktur-Deutung eignen.“

Durch mehrstündiges Erhitzen von Cedren auf 300° hatte Semmler⁶⁾ einen nicht näher identifizierten Terpen-Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten.

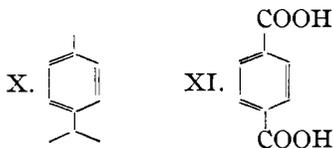
¹⁾ B. **40**, 3522 [1907], **45**, 355, 1384, 1553 [1912].

²⁾ A. **241**, 40 [1887]. ³⁾ B. **64**, 1540 [1931]. ⁴⁾ Helv. chim. Acta **6**, 854 [1923].

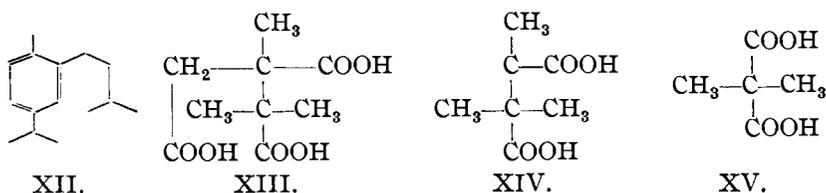
⁵⁾ Scient. Journ. Royal College Science **4**, 61 [1934].

⁶⁾ B. **47**, 2257 [1914].

Als nun Cedren wiederholt bei 420—450° über einen Nickel-Katalysator geleitet wurde, entstand in guter Ausbeute (bis 30%) *p*-Cymol (X), das

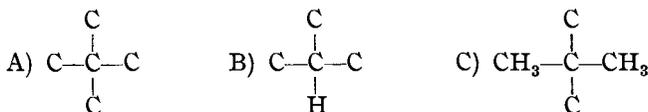


durch Oxydation zur *p*-Oxy-isopropyl-benzoessäure und zur Terephthalsäure (XI), sowie durch den charakteristischen Methylester letzterer Säure identifiziert wurde. Die Änderung der Refraktion des scheinbar unveränderten Anteiles deutet darauf hin, daß intermediär Amyl-cymol (XII) entsteht, das dann in das *p*-Cymol (X) und in das thermisch unbestän-



dige Amylen gespalten wird. Die physikalischen Konstanten des von Semmler erhaltenen Terpen-Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ ($d = 0.869$; $n_D = 1.489$) sprechen dafür, daß auch dort überwiegend *p*-Cymol, $C_{10}H_{14}$, vorlag.

Der starke oxydative Abbau des Camphers⁷⁾ zu Camphoronsäure (XIII), Trimethyl-bernsteinsäure (XIV) und Dimethyl-malonsäure (XV) beweist, daß quartäre, also dem Schema A entsprechende C-Atome gegen Oxydationsmittel recht beständig sind. Tertiäre C-Atome der Grup-



perung B dagegen werden leicht hydroxyliert, wobei anstehende Methylgruppen zu Carboxylen oxydiert werden können⁸⁾. Falls bei der thermischen Aufspaltung die Isopropylgruppe des *p*-Cymols (X) aus einem quartären C-Atom durch Lösen einer Haftstelle neu gebildet wurde, müßten bei starkem oxydativen Angriff aus Cedren Säuren erhalten werden, welche die quartäre Gruppierung C noch enthalten. Der erste erfolgreiche Abbau wurde mittels Permanganats unternommen, und zwar außer am natürlichen auch am künstlichen Cedren, um zu verhindern, daß aus Abbauprodukten von Nebenbestandteilen irrtümliche Schlußfolgerungen gezogen würden.

Nach dem Beispiel Semmlers wurde Cedren in wasser-haltiger Aceton-Lösung wiederholt mit gepulvertem Permanganat behandelt, um es möglichst vollständig in lauge-lösliche Produkte überzuführen. Zwischen natürlichem und künstlichem Cedren zeigte sich ein deutlicher Unterschied, indem letzteres sich bereitwilliger und vollständiger in Säuren überführen ließ, und

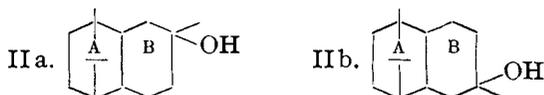
⁷⁾ Bredt, B. 26, 3047 [1893], 27, 2093 [1894].

⁸⁾ Houben-Weyl, II 52 (2. Aufl.).

das Keton $C_{14}H_{24}O$ (VIII), sowie das Diketon $C_{15}H_{24}O_2$ (IX) bisher nur aus dem widerstandsfähigen neutralen Oxydationsprodukt des natürlichen Sesquiterpens erhalten wurden. Die bei der Oxydation entstandenen Salze wurden dann in wäßriger Lösung mittels Permanganats soweit abgebaut, bis die freien Säuren überwiegend wasser-löslich waren. Aus ihrem Gemisch konnte mittels der Methylester reichlich Dimethyl-malonsäure (XV) und etwas *asymm.* Dimethyl-bernsteinsäure herausgearbeitet werden. Für das bicyclische System A des Cedrens kam demnach nur die Struktur des Iso-pinans mit 4-Ring, oder des Camphans mit 5-Ring in Frage. Die Möglichkeit eines 3-Rings scheidet aus, da ein solcher nach Simonsen gegen Bromwasserstoff unbeständig ist, wogegen Cedren durch dieses Reagens nicht angegriffen wird.

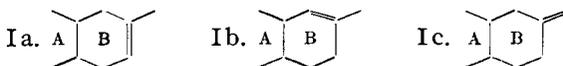
Größere definierte Bruchstücke ergab ein etwas anders geführter Abbau, der hauptsächlich am chemisch einheitlicheren künstlichen Cedren unternommen wurde. Die auf die gleiche Art, wie oben beschrieben, durch Oxydation in Aceton-Lösung dargestellten Säuren wurden durch langandauernde Einwirkung heißer Salpetersäure ($d = 1.4$) zu wasser-löslichen Körpern abgebaut. Aus deren Gemisch konnte über die Ester neben wenig Dimethyl-malonsäure (XV), Trimethyl-bernsteinsäure (XIV) und Bernstein-säure ein Gemisch isomerer Tricarbonsäuren der Bruttoformel $C_9H_{14}O_6$ herausgearbeitet werden, das Camphoronsäure (XIII) krystallisiert abschied.

Beide Abbau-Arten beweisen, daß das bicyclische Ringsystem A des Cedrens die gleiche chemische Struktur wie Campher besitzt. Dem Cedrol (II) dürfte demnach eine der beiden Konstitutionsformeln (IIa) oder



(IIb) zukommen, zwischen denen die Entscheidung nur durch Synthese getroffen werden kann.

Beim Übergang des Cedrols in das Cedren kann die Abspaltung des Wassers theoretisch in drei Richtungen entsprechend den Formeln Ia, Ib und Ic erfolgen. Der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff Ia ist zweifellos

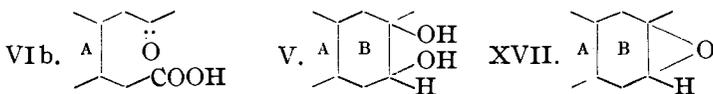


der überwiegende Bestandteil des künstlichen Cedrens, da für die daraus gewonnene Cedren-dicarbonsäure die Formel VI einwandfrei festgestellt ist. Im natürlichen Cedren ist er dagegen in geringerer Menge vorhanden,



da sich daraus, wie Semmler feststellte, und wie eigene Versuche bestätigten, die Dicarbonsäure VIb in schlechterer Ausbeute darstellen ließ. Das gleiche trifft für das Glykol $C_{15}H_{26}O_2$ (V) zu, dessen chemische Konfiguration ebenfalls geklärt werden konnte. Während es gegen Permanganat sehr beständig ist, wurde es durch Chromsäure leicht in ein Oxy-keton $C_{15}H_{24}O_2$ (XVI)

und bei stärkerer Oxydation unter Sprengung des Sechsrings B in eine kristallisierte Keto-säure $C_{15}H_{24}O_3$ übergeführt. Da letztere sich zur bekannten Cedren-dicarbonensäure vom Schmp. 182° (VIIb) abbauen ließ, muß sie mit der flüssigen, wohl infolge Beimischungen nicht kristallisierenden, Keto-säure VIb, identisch sein, die Semmler bei der Ozonisation natürlichen Cedrens erhielt. Damit war für das Cedren-glykol die Formel V sichergestellt. Bei



Behandlung mit wasser-entziehenden Mitteln geht es nicht in ein Keton, sondern anscheinend in das Oxyd XVII über.

In seinen grundlegenden Arbeiten über das Cedren beschrieb Semmler zwei Cedren-ketosäuren $C_{15}H_{24}O_3$, die sich durch die Schmelzpunkte ihrer Semicarbazone unterschieden und zwei daraus dargestellte Cedren-dicarbonensäuren $C_{14}H_{22}O_4$. Über ihr Verhältnis zueinander sind bisher keine näheren Angaben gemacht worden. Die eine Keto-säure, VIa, deren Semicarbazone bei 245° schmolz, wurde von Semmler mittels Permanganats aus natürlichem Cedren erhalten und zu einer flüssigen Dicarbonensäure VIIa abgebaut, die andere, VIb, deren Semicarbazone den Schmp. 195° zeigt, entstand bei der Ozonisierung und wurde in die bekannte kristallisierte Dicarbonensäure (VIIb) vom Schmp. 182° übergeführt. Bei Überprüfung dieser Ergebnisse wurde aus dem schwerlöslichen Anteil der Semicarbazone, die aus dem Säure-Gemisch der Permanganat-Oxydation natürlichen Cedrens gewonnen wurden, eine flüssige Keto-säure VIa und daraus, im Widerspruch zur Angabe Semmlers, eine gut kristallisierende Dicarbonensäure (VIIa) erhalten, die bei 210° schmolz. Dagegen konnte die aus den leichtlöslichen Anteilen des Semicarbazone-Gemisches regenerierte Keto-säure zur bekannten Dicarbonensäure (VIIb) vom Schmp. 182° abgebaut werden. Demnach hatte Semmler ein nicht kristallisierendes Gemisch von VIIa und VIIb in Händen. Eine Mischung der beiden reinen Säuren zeigte sehr starke Schmelzpunkts-Depression. Die nächstliegende Annahme über das Verhältnis beider Säuren zueinander, daß das hochschmelzende Isomere VIIa



aus dem Cedren-Kohlenwasserstoff Ib entstanden sei, daß ihm also die Konstitution XVIII zukomme, wurde durch die Feststellung widerlegt, daß sein Dimethylester bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid einen neutralen Kohlenwasserstoff gab, also mit beiden Estergruppen reagierte. Der Ester der Dicarbonensäure XVIII mit einer tertiären COOH-Gruppe dürfte jedoch nur an dem sekundären Carbonyl unter Übergang in eine Monocarbonsäure reagieren. Demnach wird zwischen den beiden Dicarbonensäuren VIIa und VIIb wohl das Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie bestehen. Das höherschmelzende Isomere konnte auch durch langandauernde Einwirkung heißer Salpetersäure auf natürliches und künstliches Cedren erhalten werden.

Während das Glykol (V) und die Keto-säuren (VI) aus dem natürlichen und künstlichen Sesquiterpen darstellbar waren, wurde das Diketon (IX) bisher nur aus dem ersteren erhalten, verdankt also seine Entstehung einem nur in diesem in größerer Menge vorhandenen Kohlenwasserstoff.

Deutlicher noch wird veranschaulicht, daß natürliches Cedren einen Bestandteil enthalten muß, der im künstlichen nicht, oder nur in geringem Maße, vorhanden ist, durch den Unterschied beider Cedrene im Verhalten gegen konz. kalte Schwefelsäure. Künstliches Cedren wurde hierbei unter Racemisierung überwiegend (75%) in ein unlösliches, stärker gesättigtes und sehr beständiges, daneben in geringem Maße (6%) in ein lösliches, sehr autoxydables Isomeres mit zwei Doppelbindungen umgewandelt, natürliches Cedren dagegen etwa zur Hälfte in ein polymeres Produkt übergeführt, während nur 36% des unlöslichen und 12% des löslichen Isomeren erhalten wurden. Die Tabelle gibt über die Eigenschaften der Ausgangs- und Reaktionsprodukte Aufschluß.

	Sdp. ₁₇	d^{15}	n_D^{15}	Mol.-Refr. gef.	$C_{15}H_{24}$ ber.
Cedren, nat.	129—132	0.9362	1.501	—	—
Cedren, künstl.	129—132	0.9365	1.498	—	—
Reaktionsprod. unlösl.	128—129	0.9263	1.496	64.32 $\left \frac{1}{1} \right $	64.5
Reaktionsprod. lösl.	131—132	0.944	1.525	66.34 $\left \frac{1}{2} \right $	66.1

Der in Schwefelsäure unlösliche Reaktions-Anteil besitzt demnach noch die Doppelbindung, die jedoch mit Brom nicht mehr reagiert und von Permanganat äußerst schwierig angegriffen wird. Er ist also wohl durch Verschiebung der Doppelbindung an eine sterisch abgeschirmte Stelle des Moleküls entstanden. Beim löslichen Isomeren kann die zweite, durch Brom-Titration nachweisbare Doppelbindung nur durch Aufspaltung eines Ringes entstanden sein.

Untersuchungen, die Konstitution ähnlicher Sesquiterpene durch ähnlichen weitgehenden oxydativen Abbau aufzuklären, sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Das künstliche Cedren wurde aus Cedrol durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung heißer Ameisensäure gewonnen. Alle Cedrene wurden wiederholt über metallischem Natrium destilliert. Die optische Drehung zweier verschiedener natürlicher Cedrene betrug $\alpha_D = -67^\circ$ und -60° , die des künstlichen $\alpha_D = -82^\circ$

Aufspaltung des Cedrens zum *p*-Cymol (X).

Über 40-proz. Pd- und Pt-Abbest bei 300° fand keine Veränderung des Cedrens, außer schwacher Erhöhung der Brechung, statt. Beim Leiten über einen Nickel-Katalysator auf Bimsstein bei 420—450° wurden niedrigsiedende Anteile erhalten, nach deren Abtrennung die höhersiedenden jeweils erneut auf die gleiche Art behandelt wurden, und zwar insgesamt 6-mal. Die bis 200° übergehenden Kohlenwasserstoffe wurden zur Entfernung ungesättigter Produkte mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und fraktioniert. Die Hauptfraktion vom Sdp. 170—182°; $d_{20} = 0.865$; $n_D = 1.490$ (Cymol: Sdp. 176°, $d = 0.862$, $n_D = 1.492$) gab mit heißer konz. Permanganat-Lösung⁹⁾ *p*-Oxy-isopropyl-benzoesäure, die bei 162° schmolz, und unschmelzbare, sublimierende Terephthalsäure, deren aus dem Silbersalz hergestellter sublimierbarer Dimethylester bei 141° schmolz.

⁹⁾ Wallach, A. 264, 10 [1891].

Abbau zur Dimethyl-malonsäure (XIV).

100 g natürliches bzw. künstliches Cedren wurden in 300 ccm 10% Wasser enthaltendem Aceton mit 200 g feingepulvertem Kaliumpermanganat unter Kühlung oxydiert. Die verbleibenden neutralen Anteile wurden erneut auf die gleiche Art mit 200 g KMnO_4 behandelt. Sowohl beim natürlichen als auch beim künstlichen Cedren zeigen die schwerer oxydablen Anteile geringere Drehung und Brechung. Vom künstlichen Cedren verblieben 8 g lauge-unlösliche Anteile (meist Glykol V), vom natürlichen 22 g (davon 10 g Diketon-Fraktion (IX) vom Sdp. 175—178°). Die bei der Oxydation erhaltene wäßrige Salzlösung einschließlich der Waschwässer des MnO_2 wurde, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später in der Siedehitze langsam mit 600 g gepulvertem KMnO_4 weiter-oxydiert. Der größte Teil des Carbonats, Bicarbonats und Oxalats wurde durch Zugabe von Methanol zur eingeeengten Lösung gefällt und letzteres mittels Wasserdampfs wieder entfernt. Die mittels Silbernitrats gewonnenen Silbersalze wurden nach starker Trocknung durch Jodmethyl in wasser-freiem Äther in den Methyl-ester übergeführt und hierauf die flüchtigen Anteile durch Wasserdampf-Destillation abgetrennt. Deren Hauptanteil siedete von 178—181°, $d^{20} = 1.051$, $n_D = 1.4148$.

0.388 g wurden mit 20 ccm $n/2$ alkohol. KOH 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und mit 10.4 ccm $n/2$ - SO_4H_2 zurücktitriert (Indicator Phenol-phthalein).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Äquiv.-Gew. Ber. 80, gef. 81.6.

Die aus dem Ester durch heiße alkohol. Lauge dargestellte freie Dimethyl-malonsäure krystallisierte sofort in Blättchen und schmolz nach dem Umlösen aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther bei 190°.

2.823 mg Sbst.: 4.68 mg CO_2 , 1.54 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.5, H 6.1. Gef. C 45.2, H 6.1.

Die Ausbeute an Dimethyl-malonsäure, die bereits bei schwachem oxydativem Abbau des Cedrens nachweisbar ist und langsam zu Oxalsäure und CO_2 abgebaut wird, konnte noch gesteigert werden, als die Oxydation der wäßrigen Salzlösungen schrittweise vorgenommen und die Säure jeweils als Ester entfernt wurde.

Aus den in Freiheit gesetzten Säuren der Fraktion vom Sdp. 195—215° schieden sich Krystalle aus, die umgelöst bei 136° schmolzen. Sie gaben stark die Furan-(Fichtenspan)-Reaktion der Bernsteinsäuren.

0.1135 g wurden durch 3.2 ccm $n/2$ -alkohol. KOH abgesättigt (Indicator Phenol-phthalein). $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$. Äquiv.-Gew. Ber. 72, gef. 71.

Abbau zu Tricarbonsäuren (XII).

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurden aus künstlichem Cedren in Aceton-Lösung die Salzlösungen dargestellt. Die freien Säuren wurden in der gleichen Menge Eisessig gelöst, da ohne Eisessig ungenügende und stoßweise Reaktion stattfindet, und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Innerhalb 24 Stdn. wurden insgesamt 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 zugegeben. Nach 100-stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert und wiederholt unter Erneuerung des Wassers eingedampft, wobei in heißem Wasser unlösliche Anteile entfernt wurden. Die löslichen Säuren wurden über die Silbersalze in die Methylester (20—25 g) übergeführt und fraktioniert. Die Fraktio-

nen 1 und 2 waren nur in geringer Menge vorhanden. 1) 176—181°: Ester der Dimethyl-malonsäure. 2) 195—210°: Ester der Bernsteinsäure und Trimethyl-bernsteinsäure, die nach Bredt¹⁰⁾ über die Anhydride getrennt wurden. 3) Sdp.₁₇ 152—156°; etwas zähe, farblose Flüssigkeit; $d^{20} = 1.134$; $n_D = 1.4475$.

3) 0.478 g wurden mit 20 ccm $n/2$ -alkohol. KOH 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und mit 11.7 ccm $n/2$ -SO₄H₂ (Indicator Phenol-phthalein) zurücktitriert. Verbrauch 8.3 ccm $n/2$ -KOH.

2.976 mg Sbst.: 6.07 mg CO₂, 2.08 mg H₂O. — 0.218 g Sbst.: 0.5795 g AgJ.

Trimethylester C₁₄H₂₀O₆.

Ber. C 55.4, H 7.7, OCH₃ 35.7; Äquiv.-Gew. 86.7; Mol.-Gew. 260.

Gef. „ 55.6, „ 7.8, „ 35.1; „ 86.8; „ 260.4.

Die durch Verseifen der Ester mit heißer alkohol. KOH erhaltenen zähflüssigen Säuren schieden nach 4-wöchigem Stehen Krystall-Krusten aus. Nach Abstreichen auf Ton und Umlösen aus Essigester unter Zusatz von Petroläther wurden Nadelchen erhalten, die bei 155—160° unter Gasentwicklung schmolzen. (Reine Camphoronsäure aus Campher schmilzt bei 158—159° unter Gasentwicklung.)

Oxydation des Glykols C₁₅H₂₆O₂ (V).

Oxy-keton C₁₅H₂₄O₂ (XV): Zu 15 g Glykol, heiß gelöst in 50 ccm Eisessig, wurde die Lösung von 5 g CrO₃ (entspr. 1 Atom O) in 5 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig hinzugefügt, wobei schnell Farbumschlag eintrat; der alkali-unlösliche Anteil war ein etwas viscoses Öl, das bei 17 mm von 180—185° siedete; $d^{15} = 1.049$, $n_D = 1.50435$.

Cedren-ketosäure C₁₅H₂₄O₃ (VIb). Zu 25 g Glykol, in 200 ccm Eisessig heiß gelöst, wurde die Lösung von 15 g CrO₃ (entspr. 2 Atomen O) in 15 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig hinzugefügt. Das bei der Wasserdampf-Destillation unflüchtige Oxydationsprodukt, eine grün-violette, zähe Masse, wurde zwecks Entfernung des Chroms mit heißer wäßriger Lauge behandelt. Die in Freiheit gesetzte Säure schied sich aus Äther in Blättchen ab, die bei 82—83° schmolzen.

0.886 g, in Alkohol gelöst, verbrauchen 6.87 ccm $n/2$ -alkohol. KOH (Indicator Phenolphthalein).

2.820 mg Sbst.: 7.34 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O₃. Ber. C 71.4, H 9.5, Äquiv.-Gew. 252.

Gef. „ 70.99, „ 9.36, „ 257.

Das Semicarbazon krystallisierte aus Methanol in Blättchen-Büscheln und schmolz bei 195°.

Cedren-dicarbonsäure C₁₄H₂₂O₄ (VIIb): Zu einer Lösung von 3 g Keto-säure (VIb) in 200 ccm wäßriger Lauge wurde eine frisch bereitete NaOBr-Lösung hinzugefügt, wobei sich sofort CBr₄ ausschied. Die aus Äther-Lösung erstarrende freie Säure schmolz nach Umkrystallisieren aus CHCl₃ und Petroläther bei 182°.

Iso-cedren-dicarbonsäure C₁₄H₂₂O₄ (VIIa).

Iso-ketosäure VIa: 100 g natürliches Cedren wurden nach Semmler in wasser-haltiger Aceton-Lösung mit 150 g KMnO₄ oxydiert. Der ver-

¹⁰⁾ B. 27, 2093 [1894].

bleibende neutrale Anteil wurde nochmals mit 100 g Permanganat behandelt. Die bei 17 mm von 200—230° siedende Fraktion der in Freiheit gesetzten Säuren gab ein Semicarbazon-Gemisch, dessen in Alkohol schwer lösliche Anteile bei 240° unter Gasentwicklung schmolzen. Die durch heiße Oxalsäure daraus zurückgewonnene Keto-säure VIa blieb zähflüssig.

Iso-dicarbonssäure (VIIa): a) aus Iso-ketosäure (VIa): Die Keto-säure wurde in alkalischer Lösung mit NaOBr versetzt; es erfolgte sofort Ausscheidung von CBr_4 . Die freie, augenblicklich krystallisierende Dicarbonssäure (VIIa) schmolz nach dem Umlösen aus Essigester-Petroläther bei 210—211°.

b) aus Cedren: 30 g natürliches oder künstliches Cedren wurden zusammen mit 100 ccm Eisessig unter schwachem Sieden langsam mit 120 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 versetzt und insgesamt 60 Stdn. erhitzt. Die nach Behandlung mit Wasserdampf verbleibende Masse krystallisierte aus heißer Salpetersäure ($d = 1.2$) und schmolz nach dem Umlösen aus Essigester-Petroläther bei 210°.

0.5670 g in alkohol. Lsg. verbrauchen 9.2 ccm $n_{1/2}$ -alkohol. KOH (Indicator Phenolphthalein).

2.876 mg Sbst.: 6.93 mg CO_2 , 2.21 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 66.1, H 8.3, Äquiv.-Gew. 127.

Gef. „ 65.75, „ 8.3, „ 123.

Die Säure gab auch bei langem Erhitzen mit Acetylchlorid kein Anhydrid. Der Methylester wurde aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten und siedete unter 17 mm Druck bei 172°; $d^{15} = 1.088$, $n_D = 1.4787$. Zu einer Grignardschen Lösung, bereitet aus 2.5 g Mg und Jodmethyl, wurden 3 g Ester gefügt und 3 Stdn. erhitzt. Das mittels Eis zersetzte Reaktionsprodukt wurde durch Behandlung mit heißer alkohol. Lauge nicht alkalilöslich (also keine Monocarbonsäure), sondern ließ sich über Natrium destillieren und siedete unter 17 mm Druck von 150—160°; $d^{12} = 0.972$.

Cedren-oxyd $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (XVI).

20 g Glykol wurden beim Erhitzen mit 100 ccm 30-proz. Schwefelsäure nach $\frac{3}{4}$ Stdn. verflüssigt und bildeten nach 2-stdg. Sieden eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 20 mm bei 148° überging; $d^{15} = 1.0103$, $n_D = 1.5016$.

Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Cedren.

100 ccm natürliches bzw. künstliches Cedren wurden unter Schütteln langsam in 100 ccm mit Kälte-Mischung gekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen, so daß die Temperatur unter 5° blieb. Die unlösliche Kohlenwasserstoff-Schicht wurde nach dem Abheben mehrmals mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis letztere farblos blieben. Aus der rotbraunen, autoxydablen Schwefelsäure-Lösung schied sich beim Verdünnen langsam ein viscoser Körper ab, der abgehoben und mit Wasserdampf destilliert wurde. Der übergewende lösliche Kohlenwasserstoff wurde zur Befreiung von noch beigemengtem unlöslichen Isomeren erneut in wenig konz. Schwefelsäure gelöst und durch Wasser-Zugabe gefällt. Er gab im Gegensatz zum unlöslichen Kohlenwasserstoff mit schwefelsäure-haltigem Essig-

säure-anhydrid sofort eine tiefe Violettfärbung und mit Ferrocyanwasserstoffsäure einen flockigen Niederschlag. Bei der SO_4H_2 -Behandlung des natürlichen Cedrens löste sich mehr als die Hälfte und hinterließ bei der Wasserdampf-Destillation den unflüchtigen polymeren Kohlenwasserstoff.

Freiburg i. B., 23. April 1935.

210. W. Treibs: Über die Autoxydation α, β -ungesättigter Ketone, VIII. Mitteil.: Die Rolle der Superoxyde als Zwischenprodukte.

(Eingegangen am 24. April 1935.)

Wie bereits früher¹⁾ mitgeteilt, erfolgt die Autoxydation α, β -ungesättigter Ketone in alkalisch-alkoholischer Lösung derart, daß aus dem primären Additionsprodukt von molekularem Sauerstoff an das Keton H_2O_2 abgespalten wird, und daß dieses H_2O_2 unverändertes Keton in die Ketoxydo-Verbindung überführt. Obwohl Superoxyde in geringer Menge bei der Darstellung der Ketoxyde festgestellt waren, gelang es zunächst nicht, sie in reinem Zustand abzufangen, da sie sich unter dem katalytischen Einfluß des Alkalis in die Ketoxyde umlagerten. Ein früher erwähntes Superoxyd des Piperitons²⁾ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ erwies sich bei der quantitativen Titration des aktiven Sauerstoffs als Gemisch von viel Ketoxyd mit wenig Superoxyd.

Als die Einwirkung von H_2O_2 auf die alkohol. Lösung des 3.5-Dimethyl-cyclohexenons³⁾ $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (I) in Gegenwart von Ammoniak statt Alkali



vorgenommen wurde, schied sich das gut kristallisierte, völlig reine NH_3 -Salz des Keton-superoxydes $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}, \text{O}_2, \text{NH}_3$ aus. Beide neu angelegte Sauerstoffatome des aus diesem Salz mittels Essigsäure in Freiheit gesetzten viscosen Superoxyds sind mittels KJ-Lösung titrierbar. Bei Abwesenheit von Wasser ist das NH_3 -Salz beständig. Trocken erhitzt, schmilzt es bei 88° unter stürmischer NH_3 -Abspaltung, jedoch ohne Explosion, zu einem viscosen Produkt, das im Vakuum oberhalb 200° unt. Zers. siedet. Beim Erhitzen mit Wasser geht die eine Hälfte in Ketoxyd, die andere in einen hochsiedenden Körper über. Läßt man in Gegenwart von Alkali 1 Mol. des Salzes auf die alkohol. Lösung von 1 Mol. Dimethyl-cyclohexenon einwirken, so erfolgt eine Oxydo-reduktion, indem 2 Mol. der Keto-oxydo-Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ entstehen. Analog wirkt das Superoxyd-Salz auch auf andersartige α, β -ungesättigte Ketone ein, wobei naturgemäß ein Gemisch der beiden Oxyde erhalten wird. Da das freie Superoxyd sich gegen Brom gesättigt verhält, kommt ihm vielleicht die Formel II zu.

¹⁾ B. 66, 1483 [1933].

²⁾ B. 66, 611 [1933].

³⁾ A. 281, 94 [1894].