

261. J. R. Hosking und C. W. Brandt: Über den Diterpen-alkohol aus dem Holz von *Dacrydium biforme* (I. Mitteil.).

[Aus d. Dominion Laboratory, Wellington, Neu Seeland.]

(Eingegangen am 31. Mai 1935.)

Eine Untersuchung des durch Extraktion aus dem Holz von *Dacrydium Colensoi* herausgelösten Harzes hatte gezeigt, daß der neutrale Anteil aus 3 krystallinen Diterpen-oxyden: Manoyloxyd, Keto-manoyloxyd und einem Trioxy-diterpenoxyd¹⁾ besteht. Unsere Untersuchungen haben sich nun auf andere Arten der Gattung *Dacrydium* erstreckt; der Gegenstand des vorliegenden Berichtes ist *Dacrydium biforme*. Das Holz dieser *Dacrydium*-Art besitzt eine charakteristische rötliche Färbung und ist mit einem Öl von schwachem, aber angenehmem Geruch durchsetzt. Bei der Extraktion des Holzes mit Alkohol wurde ein rot gefärbtes Harz erhalten; nach Entfernung der sauren Substanzen aus dem Extrakt gewannen wir ein hellgelbes, zähes Öl, das 7% des trocknen Holzes ausmachte. Die fraktionierte Destillation des neutralen Öls führte in annähernd 90-proz. Ausbeute zu einer sehr zähen, farblosen Flüssigkeit, die nach kurzem Aufbewahren krystallisierte; Schmp. nach wiederholtem Umlösen bei 56°. Für diese Substanz wurde die empirische Formel $C_{20}H_{34}O$ festgestellt. Sie verhielt sich gegen die üblichen Reagenzien wie eine ungesättigte Verbindung, und bei der katalytischen Hydrierung in neutraler Lösung unter Verwendung von Platinoxid absorbierte sie die Wasserstoff-Äquivalente für 2 Doppelbindungen unter Bildung eines krystallinen Tetrahydro-Derivates. Wenn die Hydrierung indessen in neutraler Lösung unter Verwendung von Platinschwarz als Katalysator ausgeführt wurde, so hörte die Absorption von Wasserstoff nach Aufnahme des Äquivalents für nur 1 Doppelbindung auf, und es entstand eine krystalline Dihydro-Verbindung. Bei Einwirkung des Grignardschen Reagens entwickelte sich Methan, entsprechend einer, nicht mit Phthalsäure-anhydrid reagierenden und somit tertiären Hydroxylgruppe. Die Gegenwart einer Hydroxylgruppe wurde ferner durch Darstellung eines Acetats und eines flüssigen Benzoats, letzteres in 64-proz. Ausbeute, bewiesen. Als der Alkohol in ätherischer Lösung bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wurde, entstand ein krystallines Trihydrochlorid $C_{20}H_{35}Cl_3$, das bei 119° schmolz und keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Trihydrochlorid des Manoyloxyds²⁾ ergab. Ebenso schmolz das durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Dihydro-Verbindung $C_{20}H_{36}O$ entstandene Dihydrochlorid bei 120° und zeigte keine Schmelzpunkts-Depression beim Vermischen mit den entsprechenden Hydrochloriden des Dihydro-manoens oder Dihydro-sclareols²⁾. Beim Kochen des Alkohols mit Ameisensäure wurde die Hydroxylgruppe eliminiert, und es wurde ein tricyclischer Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ mit 2 Doppelbindungen erhalten. Die Substanz ist somit ein bicyclischer Diterpen-alkohol mit 2 Doppelbindungen, der ein mit dem des Manoyloxyds identisches Kohlenstoff-Skelett besitzt. Wir schlagen für diesen neuen tertiären Alkohol den Namen Manool vor.

Die gute Ausbeute an Manool-benzoat deutet darauf hin, daß die tertiäre Hydroxylgruppe außerhalb des Ringes³⁾ angeordnet ist. Dies wurde be-

¹⁾ B. 67, 1173 [1934], 68, 37, 286 [1935].

²⁾ B. 68, 37 [1935].

³⁾ vergl. L. Ruzicka u. A. G. van Veen, A. 476, 109 [1929]; Helv. chim. Acta 14, 1132 [1931].

Beschreibung der Versuche.

Das Holz wurde in Form von Sägespänen mit siedendem 96-proz. Alkohol extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb eine weiche, rot gefärbte, harzige Masse zurück, die 10% des trocknen Holzes betrug. Die rote Färbung wurde durch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge einer mattroten, amorphen Substanz saurer Natur hervorgerufen, die in Äther und Benzol unlöslich war, und 20% des Harzes betrug. Das Harz wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt mittels 5-proz. Sodalösung in 10% saures Material und 70% eines zähen, blaßgelben, neutralen Öls zerlegt. Da der amorphe, rot gefärbte Stoff in Benzol unlöslich war, wurde dieses Lösungsmittel zu weiteren Extraktionen des Holzes angewandt; auf diese Weise wurde ein öliger Extrakt erhalten, der dieselbe Ausbeute an neutralem Öl ergab, wie die Extraktion durch Alkohol. Die sauren Substanzen wurden aus den alkalischen Extrakten der Benzol-Lösung des Harzes durch Ansäuern mit verd. Salzsäure und Extraktion mit Äther wiedergewonnen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine braun gefärbte, harzige Masse zurück, aus der durch Krystallisation aus eiskaltem Methanol eine unreine, krystalline, saure Substanz erhalten wurde. Beim ersten Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 10-proz. Ammoniumcarbonat-Lösung konnte eine geringe Menge eines weichen, dunkel gefärbten, sauren Stoffes, der nach niederen Fettsäuren roch, entfernt werden, und ein weiterer saurer Stoff, der durch Extraktion mit 5-proz. Sodalösung oder Natronlauge entfernt worden war, lieferte ein viel reineres Produkt in Form von farblosen Krystallen vom Schmp. 158°. Die Ausbeute war für eine weitere Untersuchung zu gering. Als das neutrale Öl im Vakuum destilliert wurde, ließen sich die folgenden Fraktionen auffangen:

- 1) 150—152° bei 0.3 mm. . . . 67.1 %; 2) 152—157° . . . 12 %; 3) 157—185° . . . 8.9 %; 4) 185—210° . . . 3.4 %.

Manool.

Wiederholte Fraktionierung der Fraktionen 1 und 2 lieferte ungefähr 70% eines farblosen, sehr zähen Öls vom Sdp._{0.8} 153—158°, das nach dem Impfen und kurzem Verweilen im Eis-Schrank zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde aus niedrig siedendem Petroläther unter Kühlung in einer Kälte-Mischung umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde der Schmp. auf 53° erhöht. Zur Analyse wurde die Substanz durch eine weitere Destillation vorbereitet: Sdp._{0.2} 144—145°.

0.1297, 0.1345, 0.1487 g Sbst.: 0.3916, 0.4068, 0.4519 g CO₂, 0.1361, 0.1417, 0.1580 g H₂O. — 0.1885 g Sbst. in 21.43 g Nitro-benzol: Δ = 0.209°.

C₂₀H₃₄O. Ber. C 82.68, H 11.80, Mol.-Gew. 290.
Gef. „ 82.33, 82.49, 82.87, „ 11.73, 11.79, 11.89, „ 291.

$d_4^{19} = 0.9712$; $n_D^{19} = 1.5156$; Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₈OH $[\bar{r}]$ ber. 90.75, gef. 90.21; EM_D = -0.54; $[\alpha]_D^{19} = +30.4^\circ$ (5-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Bestimmung der Hydroxylgruppe nach Zerewitinoff: 0.3440 g Sbst.: 24 ccm CH₄ bei Normal-Temp. und -Druck.

C₂₀H₃₄O. Ber. für 1(OH) 5.9, gef. 5.33.

Acetylierung: 0.4 g Manool wurde mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 g Natriumacetat 3½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten des Gemisches wurden 0.3 g eines schwach braun gefärbten Öls

erhalten, das 0.550 ccm *n*-KOH zur Verseifung verbrauchte, entsprechend einem Ester-Gehalt von 60.9%.

Benzoylierung: Zu 5 g Manool in eiskalter Pyridin-Lösung wurde $1\frac{1}{2}$ Äquivalent Benzoylchlorid langsam hinzugefügt und die Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. 0.9488 g des unreinen, säurefreien Benzoats erforderten 1.548 ccm *n*-KOH zur Verseifung. Das Rohprodukt enthält demnach 64% Benzoat.

Phthalsäure-anhydrid: 1.5 g Manool wurden mit demselben Gewicht Phthalsäure-anhydrid 3 Stdn. auf 210° erhitzt. Das Produkt enthielt keinen sauren Ester.

Manoen-Trihydrochlorid.

6 g Manool wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und 5 Stdn. lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nachdem die ätherische Lösung 12 Stdn. im Eis-Schrank gestanden hatte, wurde sie mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum verjagt. Die im Kolben zurückbleibende krystalline Masse schmolz nach wiederholtem Umlösen aus Chloroform und Methanol bei 119—120° und gab beim Mischen mit Manoen-Trihydrochlorid aus Manoyloxyd und aus Sclareol keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1392 g Sbst.: 0.3216 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₂₀H₃₆Cl₃. Ber. C 62.88, H 9.25. Gef. C 63.01, H 9.27.

Tetrahydro-manool.

2.0 g Manool wurden in Essigester-Lösung mit 0.05 g Platinoxyd und Wasserstoff geschüttelt. Die Äquivalente Wasserstoff für 2 Doppelbindungen wurden glatt bei 15° absorbiert, wobei kein merklicher Unterschied in der Geschwindigkeit der Absorption zwischen den beiden Doppelbindungen zu bemerken war. Bei der Destillation des Reduktions-Produktes wurde ein sehr zähes, farbloses Öl erhalten, das beim Aufbewahren langsam krystallisierte und sich gegen die üblichen Reagenzien wie eine gesättigte Substanz verhielt. Aus Petroläther oder Aceton wurde es in Form nadel-ähnlicher Krystalle vom Schmp. 55—56° erhalten.

0.1578 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.1823 g H₂O.

C₂₀H₃₈O. Ber. C 81.56, H 13.02. Gef. C 81.53, H 12.92.

Dihydro-manool.

3.6 g Manool wurden in Essigester gelöst und mit Wasserstoff in Gegenwart von schwach aktivem Platin-Schwarz geschüttelt. 315 ccm Wasserstoff wurden in etwa 10 Min. absorbiert (ber. für eine Doppelbindung bei Normal-Temp. und -Druck 277 ccm), wonach keine Absorption mehr erfolgte. Längeres Schütteln und Erwärmen bewirkten keine weitere Absorption von Wasserstoff. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert und hierbei ein sehr zähes Öl vom Sdp._{0,2} 151—152° erhalten. Nach dem Umlösen aus Petroläther schmolz die Verbindung bei 44—45°.

0.1755 g Sbst.: 0.5271 g CO₂, 0.1952 g H₂O.

C₂₀H₃₈O. Ber. C 82.12, H 12.42. Gef. C 81.93, H 12.45.

$d_4^{16} = 0.9361$; $n_D^{16} = 1.4931$; Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₈O \overline{M} ber. 91.22, gef. 90.76; $EM_D = -0.46$.

Dihydrochlorid des Dihydro-manoens: 7.7 g Dihydro-manool wurden in absol. Äther in der üblichen Weise mit Chlorwasserstoff behandelt. Es wurden 6.8 g eines krystallinen Dihydrochlorids erhalten, Schmp. 119—120° (aus Chloroform und Methanol). Mit dem Dihydrochlorid des Dihydro-manoens oder des Dihydro-sclareols wurde keine Schmelzpunkts-Depression beobachtet. Bei einigen Versuchen schmolz das frisch dargestellte Hydrochlorid zwar bei 120°, ergab aber im Gemisch mit Proben des Dihydrochlorids aus Dihydro-manoen oder Dihydro-sclareol vom gleichen Schmp. eine Depression auf 112° und in einigen Fällen sogar auf 108°. Wenn dagegen das Dihydrochlorid des Dihydro-manools zunächst einige Tage im Exsiccator aufbewahrt worden war, schmolz es bei 119—120° und gab im Gemisch mit den anderen Hydrochloriden keine Depression.

0.1297 g Sbst.: 0.3291 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₂₀H₃₆Cl₂. Ber. C 69.11, H 10.46. Gef. C 69.18, H 10.59.

Behandlung von Manool mit Ameisensäure.

10 g Manool wurden mit 50 ccm 98-proz. Ameisensäure vermischt und während des 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochens stark geschüttelt. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Soda und Wasser bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers blieben 9.5 g eines braun gefärbten Öls zurück, das fraktioniert wurde:

1) 130—145°/0.4 mm. 7.1 g; 2) 145—170° 0.5 g.

Nochmalige Destillation von 1) ergab 1a) 121—123°/0.3 mm 4 g, das über Natrium nochmals destilliert wurde und dann in Form eines farblosen Öls vom Sdp._{0.3} 121° erhalten wurde.

0.1443 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

C₂₀H₃₂. Ber. C 88.14, H 11.86. Gef. C 87.72, H 11.74.

$d_4^{18} = 0.9482$; $n_D^{18} = 1.5179$; Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₂ $\left| \frac{\overline{\overline{v}}}{v} \right.$ ber. 87.03, gef. 87.04.

Ozonisierung von Tetrahydro-manoen.

25 g Tetrahydro-manool wurden in absol. Äther gelöst und bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff in der üblichen Weise behandelt. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum wurde der flüssige Rückstand des Monohydrochlorids mit 28 g Anilin 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Anilin wurde durch Auswaschen mit Salzsäure entfernt und der Kohlenwasserstoff 2-mal über Natrium destilliert, wobei er als farbloses Öl bei 141—142°/0.2 mm überging.

0.1445 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1679 g H₂O.

C₂₀H₃₈. Ber. C 86.86, H 13.14. Gef. C 86.56, H 13.00.

$d_4^{20} = 0.9158$; $n_D^{20} = 1.5030$; Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₈ $\left| \frac{\overline{\overline{v}}}{v} \right.$ ber. 89.69, gef. 89.19; EM_D = -0.50.

8.7 g des Tetrahydro-manoens in 80 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden bei 0° mit Ozon behandelt, bis eine Probe zeigte, daß die Flüssigkeit gegen Brom gesättigt war. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, 100 ccm Wasser zum Rückstand hinzugesetzt und im Zeitraum von 3 Stdn. allmählich auf 110° erhitzt. Der Kolben-Inhalt wurde durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 5-proz. Sodalösung in einen

neutralen und einen sauren Anteil getrennt. Der neutrale Anteil betrug 5.6 g und wurde destilliert. Die folgenden Fraktionen wurden gesammelt:

- 1) 130—145°/0.5 mm.... 0.9 g; 2) 145—150°.... 0.7 g; 3) 150—153°.... 1.6 g;
4) 153—160°.... 0.7 g; Rückstand 1.7 g.

Alle Fraktionen lieferten dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 202° in Form von Nadeln aus siedendem absol. Alkohol.

Wiedergewinnung des Ketons aus dem Semicarbazon: 2.0 g des reinen Semicarbazons wurden mit 6 g Oxalsäure und 50 ccm Wasser vermischt und das Gemisch 3½ Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde ein Überschuß an Wasser zugesetzt, das Gemisch mit Soda schwach alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Verjagen des Äthers und Destillieren des Rückstandes lieferte ein farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 150°.

0.1402, 0.1482 g Sbst.: 0.4211, 0.4435 g CO₂, 0.1536, 0.1617 g H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 81.74, H 12.21.

Gef. „ 81.91, 81.60, „ 12.27, 12.20.

Der oben erwähnte saure Anteil, der mit Sodalösung extrahiert worden war, wurde angesäuert und die Säuren mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb eine braune, zähe, harzige Masse zurück, die 4.8 g wog. Eine kleine Menge krystallisierte beim Vermischen mit verd. Methanol in nadel-ähnlichen Krystallen. Die Hauptmenge des Öls wurde destilliert (ohne Zersetzung) und ein hellgelb gefärbtes halbfestes Destillat gesammelt, das bei 180°/0.4 mm überging und 3.0 g betrug. Das Destillat krystallisierte leicht aus kaltem wäßrigem Methanol und schmolz bei 129°. Es war identisch mit der vor der Destillation durch Krystallisation erhaltenen Säure (Misch-Schmelzpunkt).

0.1433, 0.1316 g Sbst.: 0.4004, 0.3685 g CO₂, 0.1437, 0.1323 g H₂O. — 0.0840 g Säure erforderten 0.850 ccm 0.3987-n. alkohol. KOH.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 76.14, H 11.18, Mol.-Gew. 252.

Gef. „ 76.20, 76.37, „ 11.21, 11.25, „ 248.

262. Paul Baumgarten: Über die Kondensation des Homo-phthalaldehydes zu 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-(5.2').

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1935.)

Behandelt man [*o*-Formyl-styryl]- ω -amino-*N*-sulfonsäure, C₆H₄(CH:CH.NH.SO₃H).CHO, die durch Alkali-Aufspaltung des Additionsproduktes von Schwefeltrioxyd und Iso-chinolin, der *N*-Isochinolinium-sulfonsäure, C₉H₇N⁺.SO₂⁻.O⁻, entsteht, mit heißer verd. Alkalilauge, so bildet sich 2-Phenyl-naphthalin-dialdehyd-(5.2') (II)¹). Zur Deutung dieser Reaktion wurde angenommen, daß zunächst eine hydrolytische Spaltung von [*o*-Formyl-styryl]-amino-sulfonat in Amino-sulfonat und Homo-phthalaldehyd-Enolat (I) eintritt, das sich dann sofort gemäß

¹) P. Baumgarten u. J. Olshausen, B. 64, 925 [1931].