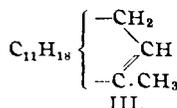


22. Wilhelm Treibs: Über den oxydativen Abbau des Cedrens (III. Mitteil. über Cedren und Cedrol*).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 14. Dezember 1942.)

In 2 Mitteilungen war über den starken oxydativen Abbau des Cedrens¹⁾ und über seine Methyloxydation zum primären Cedrenol und zum Aldehyd Cedrenal mittels Seleniger Säure²⁾ berichtet worden. Neuerdings ziehen L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und G. W. Kusserow³⁾ für das Cedren die Verbindung eines Fünfrings mit einem bicyclischen System in Erwägung (I), nachdem man bisher allgemein angenommen hatte, daß in diesem tricyclischen Sesquiterpen ein Sechsring A mit einem bicyclischen System B verbunden sei (II). Als Begründung führen die genannten Forscher die Tatsachen an, daß sich die Cedrendicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ nicht zu einem Keton cyclisieren läßt, und daß die SeO_2 -Oxydation des Cedrens²⁾ genau so wie beim α -Pinen⁴⁾ an einer reaktionsfähigen Methylgruppe und nicht an einer aktivierten Methylengruppe erfolgt.



Diese Mitteilung bildet die Veranlassung, über eigene Versuchsergebnisse aus dem Jahre 1936 zu berichten, deren Veröffentlichung infolge anderer Arbeiten bisher unterblieb, die aber zweifellos geeignet sind als Grundlage für die Strukturermittlung dieses interessanten und wichtigen Sesquiterpens zu dienen. Alle charakteristischen Abwandlungen finden bekanntlich an dem engumgrenzten Bezirk von nur 4 Kohlenstoffatomen statt (III), während das übrige Molekül mit 11 C-Atomen gegen chemische Einwirkungen äußerst beständig ist. Durch starken oxydativen Angriff gelang es uns, dieses widerstandsfähige System zu öffnen und zu einem Gemisch von Di- und Tricarbonsäuren abzubauen¹⁾. Von den herausgearbeiteten Säuren sind 2 für die Konstitutionsermittlung des Cedrens von grundlegender Bedeutung: die Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ und besonders die Camphoronsäure $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die erstere Säure wurde in erheblicher Menge sowohl aus dem natürlichen Sesquiterpengemisch als auch aus dem künstlichen Cedren erhalten und einwandfrei identifiziert. Ihr Kohlenstoffgerüst muß als gesicherter Bestandteil des unbekanntes bicyclischen Systems B angesehen werden. Das Auftreten der Camphoronsäure wurde als Bestätigung für die Vermutung von F. W. Semmler und H. Stenzel⁵⁾ angesehen, daß das Cedren die Verbindung eines Sechsrings mit einem Camphansystem sei. Diese erste Strukturformulierung F. W. Semmlers sollte beim damaligen gänzlichen Fehlen chemischer Abbau-beweise wohl nur den allgemeinen Charakter des Sesquiterpens ausdrücken und es in Parallele zu den wohlbekanntes Terpensystemen setzen. Gegen diese F. W. Semmlersche, von uns übernommene Formel des Cedrols (IVa

* I. Mitteil.: B. 70, 2060 [1937].

¹⁾ B. 68, 1041 [1935].

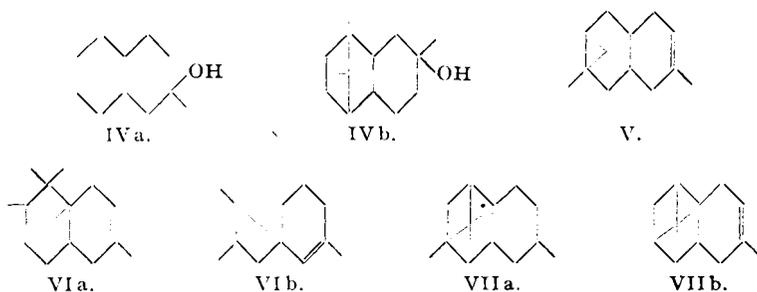
²⁾ B. 70, 2060 [1937].

³⁾ Helv. chim. Acta 25, 85 [1942].

⁴⁾ W. Zachariewicz, C. 1936 II, 2384.

⁵⁾ B. 47, 2558 [1914].

und b) führten W. F. Short⁶⁾ und L. Ruzicka und E. Jutassi⁷⁾ zwingende Gründe an, so daß sie zweifellos fallen gelassen werden muß. Der erwähnte Abbau des Cedrens zur Camphoronsäure bildete die Veranlassung zu verschiedenen Strukturvorschlägen: W. F. Short⁶⁾ (V) und R. Robinson und J. Walker⁸⁾ (VI) stellten ohne Beibringung eigenen zusätzlichen Beweismaterials hypothetische spirocyclische Formeln auf, während L. Ruzicka und E. Jutassi⁷⁾ für das unbekannte bicyclische System die Möglichkeit einer Isopinananordnung in Erwägung zogen (VII).



Sowohl R. Robinson und J. Walker⁸⁾ als auch L. Ruzicka und E. Jutassi⁷⁾ hatten Kritik daran geübt, daß die Camphoronsäure des energischen oxydativen Cedrenabbaus durch uns ungenügend charakterisiert worden sei. Auch in ihrer letzten Abhandlung bezeichneten L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und G. W. Kusserow⁹⁾ die Ergebnisse dieser Aufspaltung nochmals als unsicher. Demgegenüber muß betont werden, daß die Dimethylmalonsäure ein reichliches und unbedingt gesichertes Abbauprodukt sowohl des natürlichen als auch des künstlichen Cedrens ist, und daß jeder Versuch einer Strukturformel dem Rechnung tragen muß. Dagegen war der einwandfreie Nachweis der Camphoronsäure viel schwieriger zu erbringen, und zwar aus folgenden Gründen: Sie war als Trimethylester aus dem Oxydationsgemisch herausgearbeitet worden. Ihre empirische Zusammensetzung wurde durch oftmals wiederholte Elementaranalyse dieses Esters festgestellt. Auf Grund ihres Schmelzpunktes und ihres Verhaltens beim Schmelzen konnte nach den Angaben der Literatur keine weitere Säure in Frage kommen. Zweifel verursachte von Anfang an der Befund, daß ihr Trimethylester keine optische Drehung zeigte, wogegen die verschiedensten Muster von Camphoronsäure aus natürlichen Terpenderivaten, z. B. aus *l*-Borneol, *d*-Campher, *l*-Camphansäure, *d*-Camphersäure, stets die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Eine spontane Racemisierung durch das Gewinnungsverfahren kam nicht in Frage, da eine solche sonst auch bei den ganz ähnlichen vorerwähnten Darstellungsverfahren aus Terpenderivaten hätte eintreten müssen. Eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung der angeblichen Camphoronsäure aus Cedren im Gemisch mit *l*-Camphoronsäure, für deren Überlassung ich Hrn. Prof. Lipp danke, war infolge des verschiedenen optischen Charakters der beiden Komponenten der Mischung nicht beweiskräftig. Andererseits bietet die Caryophyllensäure ein be-

⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 874 [1935].

⁷⁾ Helv. chim. Acta **19**, 322 [1936].

⁸⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **54**, 906, 946 [1935].

licher 3 Ringe beteiligen, also gewissermaßen das Skelett des Gesamt-moleküls bilden. Wenn sich nun überdies noch entscheiden läßt, ob der Ring-an dem die bekannten charakteristischen chemischen Abwandlungen stattfinden, ein Fünf- oder Sechsring ist, dann ist die gegenseitige Lage von 10–11 Kohlenstoffatomen des Cedrenmoleküls bekannt, und die Grundlagen für eine Konstitutionsformel sind gegeben.

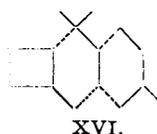
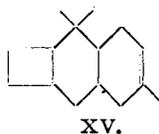
Bisher konnte die Dimethyltricarballysäure nur aus Cedren (III) und Cedren-dicarbonensäure (VIII) erhalten werden, niemals aber aus Norcedren-dicarbonensäure (IX) bzw. aus deren Derivaten. Letztgenannte Säure wurde von L. Ruzicka und J. A. van Melsen¹²⁾ aus Cedrenon, von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und G. W. Kusserow³⁾ aus Cedrenen erhalten, während wir sie aus dem primären Cedrenol und dem Cedrenal der SeO_2 -Oxydation des Cedrens mittels KMnO_4 und HNO_3 in einer Ausbeute von 50% gewannen²⁾. In diesem Fall bewirkt das Kaliumpermanganat zur Hälfte normale Glykolbildung an der Doppelbindung, zur Hälfte aber erst Hydroxylierung der Lückenbindung der anstehenden und durch sie aktivierten Methylengruppe und dann erst Angriff der Doppelbindung selbst. Während die Norcedren-dicarbonensäure gegen weitere oxydative Einwirkung völlig beständig ist, läßt sich die normal oxydierte Hälfte durch langwährende Behandlung mit heißer Salpetersäure zur Dimethylmalon- und zur Dimethyltricarballysäure abbauen.

Ein Versuch des Abbaus der Norcedren-dicarbonensäure (IX) nach Hofmann führte statt zum Diamin nur zum Aminonitril, indem die sterisch unbehinderte $-\text{CO.NH}_2$ -Gruppe zur Amingruppe abgebaut, die sterisch behinderte aber lediglich zur Nitrilgruppe dehydratisiert wurde. L. Ruzicka und J. A. van Melsen¹²⁾ gelang nicht die Überführung der Norcedren-dicarbonensäure in ein Di-, sondern nur in ein Monobromderivat, das bei Laugenbehandlung zugleich mit seinem Brom auch 1 Mol. CO_2 abspaltet unter Bildung einer ungesättigten Monocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{17}.\text{CO}_2\text{H}$ (X). Dieser Übergang findet bereits unter der Einwirkung heißer Sodalösung statt, wogegen Behandlung der Monobrom-norcedren-dicarbonensäure mit Natrium- oder Silberacetat in einem heißen Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid in normaler Umsetzung zum Acetat der Oxydicarbon-säure zu führen scheint; letzteres spaltete allerdings bei Verseifung spontan je 1 Mol. HBr und CO_2 ab unter Verwandlung in die ungesättigte Mono-carbonsäure. Diese Säure destilliert bei Atmosphärendruck unzersetzt. Sie addiert an ihrer Doppelbindung 2 Atome Brom, von denen auch bei langer Einwirkung heißer alkoholischer Lauge nur eines abgespalten wird. Bei Entstehung der Monobromsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ (XI) dürfte Verlagerung der Doppelbindung gegenüber der ursprünglichen Stellung eintreten. Milde Einwirkung von Permanganat (1 Äquivalent) auf die Salzlösung der un-gesättigten Monocarbonsäure X führte zur Dioxysäure $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, die bereits bei Zimmertemperatur mit Bleitetraacetat unter Erwärmen reagierte. Hierbei wurden in geringer Menge als Reaktionsprodukte eine wasserdampf-flüchtige, sublimierbare, anscheinend doppelt ungesättigte Monocarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (XII) und als Semicarbazon eine Ketosäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (XIII) festgestellt, jedoch keine definierten Spaltprodukte der Dioxysäure. Die Entstehung der beiden genannten Säuren XII und XIII läßt sich nur so

¹²⁾ A. 471, 42 (1929).

erklären, daß die Permanganat-Oxydation zwar hauptsächlich an der Doppelbindung, daneben aber auch in sehr geringem Maße an einer zu dieser benachbarten und durch sie aktivierten CH_2 -Gruppe angreift. Als das Gesamtgemisch der Permanganat-Oxydation dann stärker mittels Permanganats oder Salpetersäure abgebaut wurde, geschah dies in der sicheren Erwartung, die Dimethyltricarballylsäure erheblich schneller und in viel besserer Ausbeute zu erhalten als aus Cedren und aus *prim.* Cedrenol, da ja nach der bisherigen Strukturvorstellung das bicyclische System der Monocarbonsäure noch alle notwendigen Kohlenstoffatome des Cedrenmoleküls enthalten müßte. Dies war aber ebensowenig wie bei der Salpetersäure-Oxydation der ungesättigten Monocarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (X) der Fall. Stets wurde zwar das Auftreten von Dimethylmalonsäure, aber niemals von Dimethyltricarballylsäure festgestellt. Dagegen konnten immer Essigsäure (bis zu 0.5 Mol.) und Oxalsäure, auch schon bei verhältnismäßig schwachem Angriff, nachgewiesen werden. Einerseits tut der Nachweis der Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (XII) und besonders der Ketosäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (XIII) dar, daß der Doppelbindung der ungesättigten Monocarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ eine Methylengruppe benachbart ist, andererseits beweist das Auftreten von Essigsäure bei verhältnismäßig schwacher Oxydation, daß an der gleichen Lückenbindung eine Methylgruppe sitzt. Obgleich die von L. Ruzicka und Mitarbeitern³⁾ angeführten Tatsachen der mangelnden Cyclisierungsfähigkeit der Cedren-dicarbonsäure und der SeO_2 -Oxydation des Cedrens an einer Methyl- und nicht an einer Methylen-Gruppe zweifellos zwangloser durch einen Fünfring erklärt werden, spricht doch vorstehender Untersuchungsbefund dafür, daß der reaktionsfähige Ring des Sesquiterpens ein Sechsring ist.

Der weitere Befund, daß zum Zustandekommen der Dimethyltricarballylsäure außer C-Atomen des unbekanntenen bicyclischen Ringsystems auch Kohlenstoffatome, die dem reaktionsfähigen Cedrenring A allein angehören, notwendig sind, läßt folgern, daß sich die C-Struktur dieser Tricarbonsäure entsprechend Formel XIV in das Sesquiterpenmolekül einfügt. Damit sind aber 11 Kohlenstoffatome in ihrer gegenseitigen Lage festgelegt, so daß für den 3. Ring nur die Konstitution eines Vierrings und für den chemischen Bau des Cedrens die Strukturformel XV in Frage käme. Dieses Kohlenstoffgerüst hat zwar in der Chemie der einfachen Terpene kein Vorbild, weist aber eine gewisse Analogie zur Caryophyllenformel von L. Ruzicka¹³⁾ auf (XVII) und genügt einigermaßen der Isoprenforderung von Wallach-Ruzicka (XVI).



Durch oftmaliges fraktioniertes Krystallisieren konnte auch die verunreinigende kohlenstoffreichere Säure, deren Gegenwart die Veranlassung zur irrümlichen Formulierung gewesen war, aus dem Verseifungsgemisch des

¹³⁾ L. Ruzicka, W. Zimmermann u. R. Huber, *Helv. chim. Acta* **19**, 343 [1936].

angeblichen Camphoronsäure-trimethylesters rein erhalten werden. Sie erwies sich als Isomeres der Norcedren-dicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_4$, schmolz bei 130° und destillierte ebenso wie die *n*-Norcedren-dicarbonsäure (IX) bei Atmosphärendruck unzersetzt. Ihr Dimethylester zeigt fast den gleichen Siedepunkt wie der Dimethyl-tricarallylsäure-trimethylester, wird aber durch heiße wäßrige Lauge schneller verseift, welcher Umstand zur bequemerem Trennung der beiden Säuren verwandt wurde. Die Isonorcedren-dicarbonsäure konnte dann auch in etwas größerer Menge aus den Mutterlauge bei der Gewinnung der *n*-Norcedren-dicarbonsäure herausgearbeitet werden.

Es entstehen also beim oxydativen Abbau des Cedrens je 2 Isomere der Cedren- und der Norcedren-dicarbonsäure, von denen sich jedoch nur die Isocedren-dicarbonsäure vom Schmp. $210-211^{\circ}$ ¹⁾ durch Destillation anhydrieren läßt. Unter der wahrscheinlichen Voraussetzung von Cis-trans-Isomerie würde sie das Cis-, die niedriger schmelzende *n*-Cedren-dicarbonsäure vom Schmp. 182° dagegen das Transisomere darstellen. Vielleicht ist sie im Gegensatz zu ihrem Isomeren zum entsprechenden Ringketon cyclisierbar. Über das gegenseitige Verhältnis der beiden isomeren Norcedren-dicarbonsäuren von den Schmelzpunkten 209° und 130° können irgendwelche Aussagen vorerst noch nicht gemacht werden.

Beschreibung der Versuche.

Das künstliche Cedren wurde aus 3-mal umkrystallisiertem Cedrol durch Wasserabspaltung mittels konz. Ameisensäure gewonnen.

Oxydativer Abbau des künstlichen Cedrens.

Das Cedren wurde genau so, wie in der I. Mittel.¹⁾ beschrieben, in Anteilen von je 100 g durch Einwirkung von Permanganat in wasserhaltiger Acetonlösung in laugelösliche Verbindungen übergeführt. Diese Säuren wurden dann am Rückflußkühler in Eisessiglösung mittels Salpetersäure bis zur überwiegenden Löslichkeit in viel heißem Wasser abgebaut. Hierbei schied die siedende salpetersaure Lösung häufig im Kühler Krystalle ab, die bei etwa 100° schmolzen und nach der Analyse anscheinend ein Hydrat der Malonsäure darstellen.

2.710 mg Subst.: 2.90 mg CO_2 , 1.13 mg H_2O .

$C_5H_8O_4$. Ber. C 29.5, H 4.3. Gef. C 29.2, H 4.6.

Die wasserlöslichen Säuren wurden über die Silbersalze in die Methylester übergeführt. Die vereinigten Ester aus insgesamt 500 g künstlichem Cedren ergaben bei 20 mm folgende beiden Hauptfraktionen:

- 1) Sdp.₂₀ $90-100^{\circ}$ (15 g).
- 2) Sdp.₂₀ $150-160^{\circ}$ (37 g).

Dimethylmalonsäure $C_5H_8O_4$.

Die Fraktion 1 siedete bei Atmosphärendruck von $180-184^{\circ}$. Die freie Säure war nach 2-maligem Umlösen aus Essigester-Petroläther reine Dimethylmalonsäure, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt

identifiziert wurde. Bei stufenweisem starken Permanganatabbau des künstlichen Cedrens allein ohne nachfolgende Salpetersäureeinwirkung wurde sie in bedeutend besserer Ausbeute (bis 15%) erhalten.

Isonorcedren-dicarbonensäure $C_{13}H_{20}O_4$ (IX).

Die Esterfraktion 2 des starken Cedrenabbaus wurde unter starkem Rühren wiederholt mit heißer wäßr. Lauge behandelt, die sich dabei blaßgelb färbte. Hierbei löste sich ein Teil der Ester ziemlich schnell auf, während die Hauptmenge viel widerstandsfähiger gegen Verseifung ist. Die freie Säure des gelösten Anteils wurde zunächst wiederholt aus heißer Salpetersäure (d 1.4), dann aus Essigester-Petroläther und schließlich aus viel heißem Wasser umgelöst. Aus diesem Lösungsmittel wurde sie in langen Nadeln erhalten, die bei 130° schmolzen und bei Atmosphärendruck unzersetzt destillierten. Gegen die Einwirkung starker Oxydationsmittel ist die Säure äußerst widerstandsfähig.

2,866 mg Sbst.: 6,85 mg CO_2 , 2,06 mg H_2O .

$C_{13}H_{20}O_4$. Ber. C 65,0, H 8,3. Gef. C 65,20, H 8,04.

α, α -Dimethyl-tricarballysäure $C_8H_{12}O_6$.

Der in heißer wäßr. Lauge ungelöste Esteranteil wurde mittels heißer alkohol. Lauge verseift. Die Säuren wurden zunächst aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, dann wurden die schwerstlöslichen Anteile abgetrennt, die überwiegend aus Isonorcedren-dicarbonensäure bestanden. Die leichter lösliche Säure wurde oftmals aus heißer Salpetersäure (d 1.4) umgelöst und dann aus Essigesterlösung mittels Petroläthers wiederholt fraktioniert gefällt.

2,880 mg Sbst.: 4,990 mg CO_2 , 1,54 mg H_2O .

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47,1, H 5,90. Gef. C 47,27, H 5,98.

Die Säure schmolz unter Aufschäumen bei 157°; α, α -Dimethyl-tricarballysäure aus Fenchon¹⁰⁾ verhielt sich genau so bei 153°, das Gemisch beider Säuren schmolz unter Zersetzung ohne jede Schmelzpunktserniedrigung bei 156—157°. Ein Vergleich mit α, α -Dimethyl-tricarballysäure aus Pinonsäure¹⁴⁾ führte zum selben Ergebnis.

Das Ammoniumsalz der Tricarbonensäure aus Cedren wurde durch Auflösen der Säure in wenig konz. Ammoniak und Eindunsten oder durch Ausfällen mittels Methanols in Nadelchen erhalten, die unter Zersetzung bei 164° schmolzen. Das in gleicher Weise gewonnene Ammoniumsalz der α, α -Dimethyl-tricarballysäure aus Fenchon schmolz bei 162° unter Gasentwicklung, das Gemisch beider Säuren bei 164°, ebenfalls unter Zersetzung.

Anhydrosäure: 1,5 g der Tricarbonensäure $C_8H_{12}O_6$ wurden unter Durchleiten von trockenem Stickstoff $\frac{1}{2}$ Stde. auf 200° erhitzt, wobei sich in einem vorgelegten Chlorcalciumröhrchen 0,152 g, also 1,01 Äquivalent Wasser ansammelten, und das Gewicht der Substanz sich um 0,1514 g verminderte. Es entstand also das Monoanhydrid der Bruttoformel $C_8H_{10}O_5$, das sich aus Essigester in Prismen ausschied, bei 142° und im Gemisch mit der genau so dargestellten Anhydrosäure aus der α, α -Dimethyl-tricarballysäure aus Fenchon vom Schmp. 139—140° bei 140° schmolz, also mit der letztgenannten identisch ist.

¹⁰⁾ Tiemann u. Semmler, B. 28, 1349 [1895].

Abbau des *prim.* Cedrenols.

100 g *prim.* Cedrenol wurden, wie bereits in der I. Mitteil.¹⁾ beschrieben, durch Permanganat in Acetonlösung und durch heiße Salpetersäure bis zur Norcedren-dicarbonsäure abgebaut. Die Rückstände sämtlicher Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren dieser Säure anfielen und die etwa 50% des gesamten Oxydationsproduktes ausmachten, wurden einer 8-tägigen Einwirkung überschüssiger heißer Salpetersäure (d 1.3) unterworfen. Durch Umlösen des Oxydationsproduktes aus viel heißem Wasser konnte aus den schwer löslichen Anteilen neben Norcedren- auch Isonorcedren-dicarbonsäure herausgearbeitet werden. Die leichter löslichen Säuren wurden, wie zuvor beschrieben, über die Silbersalze in die Methylester übergeführt (Ausb. 15 g) und in Dimethylmalonsäure, Isonorcedren-dicarbonsäure und α, α -Dimethyl-tricarballoylsäure zerlegt.

Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ (X).

Diese ungesättigte Säure vom Schmp. 90—91° wurde aus der Monobrom-norcedren-dicarbonsäure $C_{13}H_{19}BrO_4$ dargestellt¹²⁾, die bereits bei Einwirkung heißer überschüssiger Sodalösung je 1 Mol. HBr und CO_2 abspaltete. Sie läßt sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren; ihr Natriumsalz ist in überschüssiger wäbr. Natronlauge schwer löslich.

Monobromderivat $C_{12}H_{17}O_2Br$: Zur eiskühlten Lösung von 2 g der ungesättigten Monocarbonsäure X ließ man unter starkem Rühren Brom in feinen Tröpfchen langsam bis zur bleibenden Gelbfärbung zufließen, wobei 1.65 g (= 2Br) verbraucht wurden. Beim Sieden dieser Reaktionslösung mit überschüssiger methylalkohol. Kalilauge unter Rückfluß fielen auch bei sehr langem Erhitzen nur 1.25 g KBr aus: Es wird also nur eines der beiden angelagerten Bromatome abgespalten. Die entstandene ungesättigte Monobromsäure $C_{12}H_{17}O_2Br$ konnte nicht krystallisiert erhalten werden und ließ sich durch heiße Salpetersäure schnell abbauen.

Salpetersäureoxydation: 10 g der Monocarbonsäure X wurden 10 Stdn. mit 50 ccm Salpetersäure (d 1.4) zum Sieden erhitzt, wobei schneller Abbau zu wasserlöslichen Säuren erfolgte, und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zur Trennung der flüchtigen aliphatischen Säuren von nitroübergangener Salpeter- und Oxalsäure wurde das Destillat mit so viel Lauge versetzt, daß es gerade noch schwach kongosauer reagierte, und erneut mit Wasserdampf destilliert. Das nunmehr angefallene Destillat wurde neutralisiert, eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Der Rückstand der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung siedete konstant bei 117—118° und gab die Kakodylreaktion, war also reine Essigsäure. Das nicht mit Wasserdampf flüchtige Reaktionsprodukt der Salpetersäureoxydation wurde eingengt und erneut 2 Tage mit Salpetersäure gekocht. Über Silbersalz und Methylester konnte, wie bereits wiederholt beschrieben, Dimethylmalonsäure, aber keine Dimethyl-tricarballoylsäure herausgearbeitet werden. Die höhersiedende Methylesterfraktion entsprach nach physikalischen Konstanten und Äquivalentgewicht etwa der Cedrocampfersäure von L. Ruzicka¹²⁾, wurde aber noch nicht weiter untersucht.

Dioxyssäure $C_{12}H_{20}O_4$: 20 g (1 Mol.) der Monocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_2$ wurden neutralisiert und unter Zusatz von Eisstücken und Rühren langsam

mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat (1 Äquivalent Sauerstoff) in 500 ccm Wasser versetzt, die augenblicklich verbraucht wurden. Aus der wie üblich aufgearbeiteten, eingeeengten und angesäuerten Reaktionslösung wurde die Dioxysäure durch Ausäthern als sehr zähe, nicht krystallisierende Masse erhalten. Ihr Natriumsalz ist im Gegensatz zur Ausgangssäure in überschüssiger Natronlauge leicht, ihr Silbersalz in Wasser ziemlich leicht löslich. Oxydation mittels PbO_2 führte in sehr geringer Ausbeute zu einem minzig riechenden, laugeunlöslichen flüchtigen Öl.

Mit Bleitetraacetat (25 g) reagierte die rohe Dioxysäure (10 g) in Eisessiglösung bereits bei Zimmertemperatur unter spontaner Erwärmung. Bei der Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes ging etwas Öl über, aus dem sich Nadelchen abschieden, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 146—147° schmolzen, sich in wäbr. Sodalösung unter CO_2 -Entbindung lösten, und die Brom-Chloroformlösung entfärbten.

2.860 mg Sbst.: 7.84 mg CO_2 , 2.21 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 75.0, H 8.3. Gef. C 74.76, H 8.64.

Der nichtflüchtige Anteil der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure bis zur Kongobläue versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Bei längerem Stehenlassen des Ätherrückstandes in Eisessig mit Semicarbazid-Lösung schieden sich in geringer Menge Nadelchen ab, die nach dem Umrückkristallisieren aus viel heißem Methanol unter Zersetzung bei 267° schmolzen.

2.819 mg Sbst.: 6.08 mg CO_2 , 1.79 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 58.9, H 7.1. Gef. C 58.84, H 7.10.

Die freie Ketosäure hat also die Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Definierte Aldehyde oder Ketone als Spaltprodukte der Dioxysäure wurden bisher nicht rein erhalten.

Beim stärkeren Abbau der Dioxysäure mittels Permanganats, Chromsäure oder heißer Salpetersäure konnte genau so wie bei der gleichen Behandlung der ungesättigten Monocarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (X) die Entstehung von Essigsäure, Oxalsäure und Dimethylmalonsäure, aber niemals von Dimethyltricarbaldehydsäure nachgewiesen werden.

23. Wilhelm Treibs: Nachtrag zur III. Mitteil. über das Cedren.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 28. Dezember 1942.)

Erst nach Abschluß der vorangehenden Arbeit gelangte eine neuerliche Mitteilung von Pl. A. Plattner, G. W. Kusserow und H. Kläui¹⁾ zu meiner Kenntnis. Die Ergebnisse, die in keinem Punkt den meinigen widersprechen, werden zweifellos gut erklärt durch die bereits früher von L. Ruzicka und Mitarbeitern²⁾ ausgesprochene Vermutung, daß das reaktionsfähige System des Cedrens ein Fünf-, kein Sechsring sei. Auch haben jetzt obige Forscher aus Cedren die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure erhalten, die bereits in meiner I. Mitteil. als Abbauprodukt dieses Sesquiterpens festgestellt wurde. Da sie dabei von mir aufgefundene Abwandlungsreihen, insbesondere eine bequeme Darstellung der Norcedren-dicarbonsäure benützten,

¹⁾ Helv. chim. Acta **25**, 1345 [1942].

²⁾ Helv. chim. Acta **25**, 85 [1942].