

Verbindung $C_3H_7O_2N_3 \cdot HCl$ aus *N*-Acetyl-*N'*-cyan-hydrazin und Phosgen: 2 g Acetylcyanhydrazin werden in 10 ccm Wasser gelöst und 15 Min. Phosgen durch die Lösung geleitet. Der Hauptteil des Wassers wird im Trockenschrank bei 50° abgedampft. Beim Erkalten krystallisiert in zentimeterlangen Nadeln eine farblose Verbindung vom Schmp. 108,5° aus.

$C_3H_7O_2N_3 \cdot HCl$ (159,5) Ber. C 23,46 H 5,22 N 27,45 Cl 20,46
Gef. C 23,57 H 5,37 N 27,38 Cl 20,23, 20,67.

Versuch zur Darstellung von Isoeyansäureanilid: 10 g Phenylhydrazinhydrochlorid versetzt man mit 75 ccm Chlorbenzol und leitet bei Siedehitze unter kräftigem Rühren Phosgen ein. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, verdrängt man das überschüss. Phosgen durch Stickstoff und destilliert das Chlorbenzol im Wasserstrahlvak. ab. Gegen Ende der Destillation gehen dabei größere Mengen Phenylisocyanat über. Als Rückstand verbleibt ein braungelber verschmierter Stoff, der mit Chlorbenzol ausgekocht wird. Nach dem Waschen mit wenig Methanol und Trocknen auf Ton zeigt er einen Erweichungspunkt von etwa 205°. Versetzt man die Chlorbenzol-Lösung nach dem Einleiten von Stickstoff direkt mit Anilin, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser das 1.4-Diphenyl-semicarbazid vom Schmp. 177°.

Carbohydrazid-dihydrochlorid: 10 g Hydrazinhydrat und 50 ccm Chlorbenzol werden zum Sieden erhitzt. Nachdem 30 Min. Phosgen durch die Lösung geleitet wurde, saugt man den ausgeschiedenen Stoff ab und kocht mit wenig verd. Alkohol auf. Dabei geht der größte Teil des Hydrazinhydrochlorids in Lösung. Zurück bleibt das Carbohydrazid-dihydrochlorid; Schmp. aus Wasser + Salzsäure 212°. Zur genaueren Identifizierung wurde die Verbindung in schwach alkalischer Lösung mit Benzaldehyd zum bekannten Dibenzal-carbohydrazid umgesetzt, das in gleicher Weise auch direkt aus dem Rohprodukt erhalten wird, wenn man dieses mit Benzaldehyd schüttelt, den Niederschlag absaugt und zur Reinigung dreimal aus Methanol mit Wasser fraktioniert fällt; Schmp. 199°.

92. Wilhelm Treibs: Über das Calameon.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig und dem wissenschaftlichen Laboratorium Dr. W. Treibs in Miltitz.]

(Eingegangen am 9. August 1949.)

Das Calameon, ein Glykol aus Calmusöl, wurde durch Ozonbehandlung in ein Dioxyketon und durch Wasserabspaltung in ein Tetrahydrocadalin übergeführt. Sein chemischer Bau wurde erschlossen.

Das Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$ (I)¹⁾, auch Calmuscampher genannt, scheidet sich aus den hochsiedenden, verseiften Anteilen des Calmusöls in glänzenden rhombischen Krystallen ab, die nicht, wie bei Gildemeister und Hoffmann¹⁾ angegeben, bei 128°, sondern bei 167° schmelzen. H. Böhme²⁾ bewies die Unrichtigkeit der Angabe von H. Thoms und R. Beckström³⁾, daß beide Sauerstoffatome oxydischen Charakter trügen. Er zeigte, daß das Calameon vielmehr ein einfach ungesättigtes, ditertiäres, bicyclisches Sesquiterpenglykol der Cadalinreihe ist. Permanganat-Oxydation führt das Glykol in die Calameonsäure $C_{15}H_{26}O_5$ über, die beim Schmelzpunkt 1 Mol. Wasser abgibt.

Calameon verbraucht Bleitetraacetat, wobei aber keine Keto-, sondern Estergruppen entstehen. Ein α -Glykol liegt also nicht vor. Ozonbehandlung

¹⁾ E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann, Die Ätherischen Öle, III. Aufl., Bd. II, S. 399 (1929); Bd. I, S. 660 (1928); daselbst weitere Literatur. ²⁾ Arch. Pharmaz. 278, 1 [1940].

³⁾ B. 34, 102 [1901]; 35, 3187 [1902]; Ber. pharmaz. Ges. 12, 257 [1902].

führt unter Abspaltung von Formaldehyd zu einem schön kristallisierten Dioxyketon $C_{14}H_{24}O_3$ (II). Die Doppelbindung des Glykols muß also als Methylseitenkette vorhanden sein. Da sich das Dioxyketon II gegen Chromsäureeinwirkung außerordentlich beständig erwies, müssen beide Hydroxylgruppen entsprechend der Angabe von Böhme²⁾ tertiären Charakter haben. Durch Hypobromit-Lösung wurde aus dem Dioxyketon kein Bromoform abgespalten; die Lage der Methylengruppe in der Seitenkette am Kohlenstoffatom 12 (Formel III) scheidet also aus. Für die beiden Hydroxylgruppen des Calameons kommen als Haftstellen die Kohlenstoffatome 1,4,9 und 12 in Betracht.

Das Calamenen mit 3 Doppelbindungen, $C_{15}H_{22}$ (IV), das aus dem Calameon durch Einwirkung heißer konzentrierter Ameisensäure erhalten wurde, war bis auf einen sehr kleinen Anteil sowohl gegen Ozon wie gegen kalte konzentrierte Schwefelsäure beständig. Die 3 Doppelbindungen müssen demnach in Form eines aromatischen Rings vorliegen, als welcher nur der Ring A (Formel III) in Frage kommt, da sonst 2 Doppelbindungen ihren Platz wechseln müßten. Die 3. Doppelbindung ist also bei der Wasserabspaltung von Ring B nach Ring A gewandert. Mit dieser Formulierung des Calamenens als Tetrahydro-cadalin (IV) stimmt auch der Befund von Thoms und Beckström³⁾ überein, daß Brom nicht addierend, sondern substituierend einwirkt, und daß sich Salzsäure nur spurenweise anlagert.

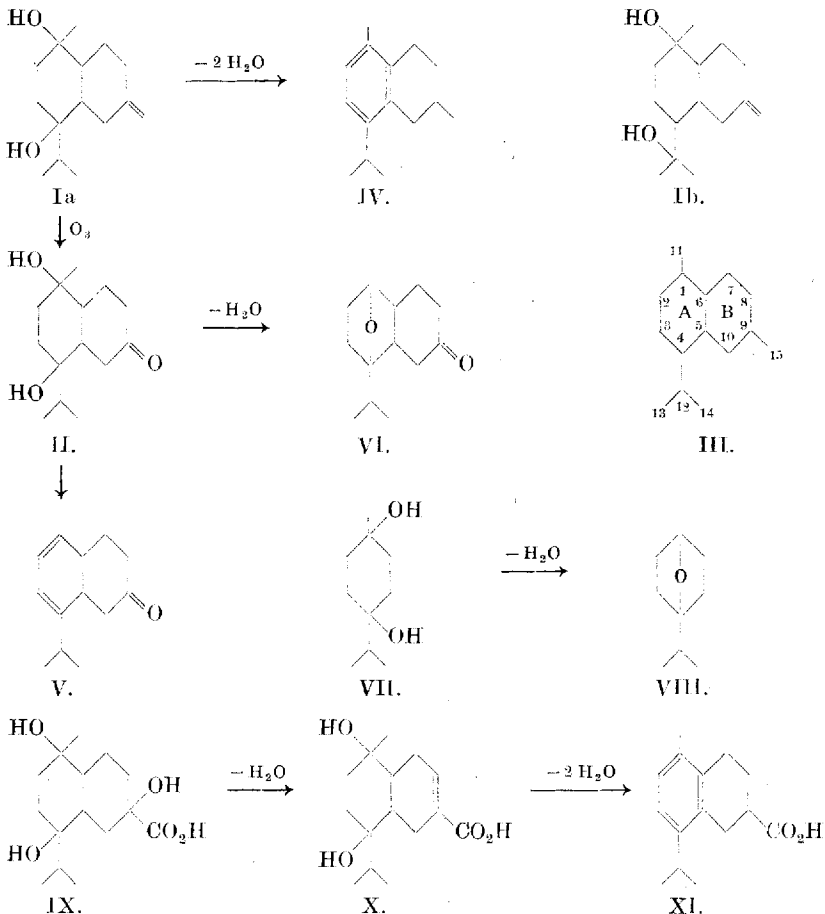
Das Dioxyketon II spaltete sowohl bei der Behandlung mit heißer 100-proz. Ameisensäure, wie beim Sieden unter Atmosphärendruck beide Hydroxylgruppen ab zu einem zweifach ungesättigten Keton $C_{14}H_{20}O$ (V). Falls sich die Ketogruppe am Kohlenstoffatom 1 (Formel III) befände, müßte sich dieses Keton entweder spontan analog der Entstehung des Calamenens aus Calameon, bestimmt aber bei thermischer Dehydratation des Dioxyketons II in Gegenwart doppelbindungsverschiebender Katalysatoren wie Jod oder Zink(II)-chlorid zu einem Phenol isomerisieren lassen, was aber nicht geschah. Damit kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Ketogruppe des Dioxyketons II und damit die ursprüngliche Methylengruppe des Calameons (I) am Kohlenstoffatom 9 des Ringes B (Formel III) sitzt, und daß sich beide Hydroxylgruppen am Ring A befinden. Für das Calameon kommen also nur noch die beiden Formeln Ia und Ib in Frage.

Die beiden tertiären Hydroxylgruppen des Calameons (I) besitzen verschiedene Reaktionsfähigkeit. Durch heißes Essigsäureanhydrid wird nur die eine acetyliert und zwar zum gut kristallisierenden Monoester. Das Dioxyketon II wird bei der gleichen Behandlung nicht verestert, sondern spaltet 1 Mol. Wasser ab zu einem Oxidoketon $C_{14}H_{22}O_2$ (VI). Da aus 1.4-Terpin (VII) bei der Dehydratation in analoger Weise 1.4-Cineol (VIII)⁴⁾ entsteht, so spricht diese Reaktion für die Strukturformel Ia des Calameons, durch die alle beschriebenen Abwandlungen befriedigend gedeutet werden.

Der durch Permanganateinwirkung auf Calameon erhaltenen Calameonsäure $C_{15}H_{26}O_5$ kommt daher nicht die Formel eines Hydrates $C_{15}H_{24}O_4 +$

⁴⁾ O. Wallach, A. 356, 205 [1907]; 392, 62 [1912].

H₂O, sondern die einer Trioxy-monocarbonsäure (IX) zu, die beim Schmelzen eine tertiäre Hydroxylgruppe zu X abspaltet und beim starken Erhitzen wohl genau so unter Wanderung einer Doppelbindung in die aromatische Säure XI übergehen wird wie das Calameon (Ia) in das Calamenen (IV).



Aus der Sesquiterpenfraktion des Calmusöls wurde ein tertiärer Alkohol, ein Calamenol, C₁₅H₂₄O, isoliert, der bei der Behandlung mit dehydratisierenden Mitteln in einen Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₂ übergeführt werden konnte. Die physikalischen Kennzahlen dieses Kohlenwasserstoffs stimmen nach der Literaturangabe³⁾ so gut mit denen des Rohcalamenens aus Calameon überein, daß beide wahrscheinlich identisch sind:

$$\begin{aligned} \text{C}_{15}\text{H}_{22} \text{ aus Calameon: } & d_4^{20} 0.9314, \quad \alpha_D^{20}: -6^\circ 45', \quad n_D^{20} 1.52138, \\ \text{C}_{15}\text{H}_{22} \text{ aus Calamenol: } & d_4^{20} 0.9324, \quad \alpha_D^{20}: +6^\circ, \quad n_D^{20} 1.52300. \end{aligned}$$

Damit besteht die Möglichkeit, daß das Calamenol C₁₅H₂₄O ein biogenes oder bei der technischen Gewinnung des Calmusöls nachträglich entstandenes Dehydratationsprodukt des Calameons C₁₅H₂₆O₂ darstellt.

Für die Überlassung des Calameons und von Mitteln für die Durchführung vorliegender Arbeit spreche ich der Firma Schimmel in Miltitz meinen herzlichen Dank aus. Die Analysen wurden von Hrn. Dr. A. Kautz in Freiburg/Breisgau und von Hrn. R. Martin in der mikrochemischen Abteilung der Universität Leipzig ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Dioxyketon $C_{14}H_{24}O_3$ (II): 11.9 g ($1/20$ Mol) feingepulvertes Calameon (Ia) wurden in 25 ccm Essig suspendiert und bis zur Sättigung gegen Brom und Tetranitromethan unter Kühlung mit Ozon behandelt, wonach der größte Anteil scheinbar ungelöst blieb und sich in einer vorgelegten Waschflasche reichlich Formaldehyd nachweisen ließ. Nach Absaugen des Ungelösten wurde das Filtrat mit einem schwachen Dampfstrom behandelt, der in Strömen übergehende Formaldehyd in Wasser absorbiert und als Kondensationsprodukt mit Dimedon vom Schmp. 187° (Misch-Schmp.) nachgewiesen. Das nichtflüchtige Öl kristallisierte und schied sich ebenso wie der ungelöste Anteil der Ozonbehandlung aus heißem Methanol in derben Prismen aus, die fast bei der gleichen Temperatur wie das Ausgangsprodukt, nämlich bei $167.5-168^{\circ}$, schmolzen, aber im Gemisch mit Calameon eine starke Schmelzpunktniedrigung gaben; Ausb. 7.5 g. Die Krystalle wurden weder von Natriumhypobromit noch von Chromsäure angegriffen.

$C_{14}H_{24}O_3$ (240.3) Ber. C 69.96 H 10.07 Äquiv.-Gew. 240.3
Gef. C 70.36, 70.19 H 9.80, 9.81 Äquiv.-Gew. 235.4⁵⁾.

Calamenen, $C_{15}H_{22}$ (IV): 5 g Calameon wurden mit 25 ccm 100-proz. Ameisensäure $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich Öl abschied, und mit Dampf destilliert. Der leicht bewegliche Kohlenwasserstoff siedete über Natrium bei $110-115^{\circ}/10$ Torr (Konstanten s. oben) und wurde weder durch kalte konz. Schwefelsäure, noch durch 6-stdg. Ozonbehandlung verändert.

$C_{15}H_{22}$ (202.3) Ber. C 89.04 H 10.96 Gef. C 89.21 H 10.78.

Keton $C_{14}H_{20}O$ (V): a) Das Dioxyketon II spaltete beim Sieden unter Atmosphärendruck Wasser ab und destillierte bei $285-290^{\circ}$; d_4^{20} 1.014; n_D^{20} 1.54222.

$C_{14}H_{20}O$ (204.3) Ber. C 82.30 H 9.84 Äquiv.-Gew. 204.3
Gef. C 81.92 H 10.16 Äquiv.-Gew. 208.3⁵⁾.

b) 3 g des Dioxyketons wurden mit 10 ccm 100-proz. Ameisensäure $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Lösung anfangs violettrot, später braunrot färbte. Nach dem Abdestillieren der Ameisensäure i. Vak. ging das Reaktionsprodukt bei $150-156^{\circ}/10$ Torr über. d_4^{20} 1.0201, α_D^{20} : $-19^{\circ}35'$, n_D^{20} 1.54436, Äquiv.-Gew. 209.00⁵⁾.

Glykol-monoacetat: 3 g Calameon wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. zum Sieden erhitzt; das Essigsäureanhydrid wurde i. Vak. abdestilliert. Das Reaktionsprodukt siedete bei $152-162^{\circ}/6$ Torr und erstarrte. Aus heißem Methanol schieden sich lange Spieße vom Schmp. $84-85^{\circ}$ ab.

$C_{17}H_{26}O_3$ (280.4) Ber. C 72.82 H 10.20 Gef. C 72.71 H 10.00.

Die Mutterlauge schied unverändertes Calameon in Platten ab.

Oxidoketon $C_{14}H_{22}O_2$ (VI): 3 g Dioxyketon II wurden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und destillierten nach Absieden des Essigsäureanhydrids als ziemlich zähe Flüssigkeit bei $172-185^{\circ}/6$ Torr; d_4^{20} 1.0610, α_D^{20} : -10° , n_D^{20} 1.51649.

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Äquiv.-Gew. 222.3
Gef. C 75.52 H 9.72 Äquiv.-Gew. 215.0⁵⁾.

Aktiver Wasserstoff war nicht nachweisbar.

⁵⁾ Oximtitration; Indicator Bromphenolblau.