

nateur de 1500 cycles, qui est du même type que celui que nous avons utilisé. Ces oscillogrammes montrent, ce qui était à prévoir, que les pointes d'allumage sont beaucoup moins marquées à 1800 qu'à 50 cycles. Ceci est en rapport avec l'amélioration de la stabilité de l'arc.

RÉSUMÉ.

L'augmentation de fréquence du courant ajoute son action favorable à celle des électrodes cuivre-lithium et de l'enrichissement de l'air en oxygène. En combinant l'action de ces trois facteurs, on a obtenu un rendement de 88,4 grammes d'acide nitrique au kwh dans un four *Schönherr* petit modèle, ce qui constitue une amélioration de 115% par rapport au rendement enregistré dans ce même four avec une électrode de cuivre, l'arc jaillissant dans l'air.

Nous réitérons nos remerciements à la Fondation *Aluminium-Fonds, Neuhausen*, dont les subventions ont contribué à la construction de l'installation qui a servi à ces essais. Nous exprimons aussi notre gratitude à la *Société pour l'Industrie chimique* et à la direction de l'usine de Monthey de cette Société pour le prêt obligeant d'un four *Schönherr* petit modèle.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Janvier 1936.

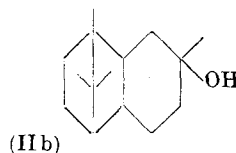
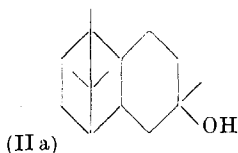
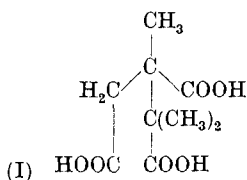
44. Polyterpene und Polyterpenoide CI<sup>1)</sup>.

Zur Konstitution des Cedrens und Cedrols

von L. Ruzieka und E. Jutassy.

(15. II. 36.)

Bei der energischen Oxydation des Cedrens mit Kaliumpermanganat erhielt *Treibs*<sup>2)</sup> neben Trimethyl-bernsteinsäure die Camphonsäure<sup>3)</sup> (I), wonach er die Formel (IIa) oder (IIb) für Cedrol in Vorschlag brachte.

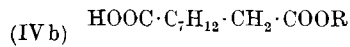
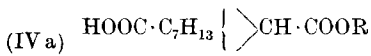
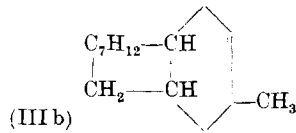
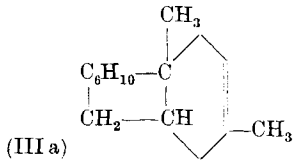


<sup>1)</sup> C. Mitt. Helv. **19**, 114 (1936).

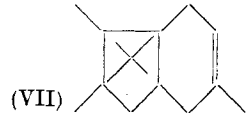
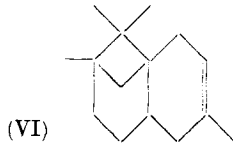
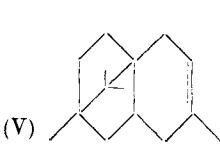
<sup>2)</sup> B. **68**, 1041 (1935).

<sup>3)</sup> Wie schon *Robinson* und *Walker*, l. c., erwähnten, ist der Nachweis dieses Oxydationsprodukts, wenigstens der gegebenen Beschreibung nach, nicht mit voller Schärfe ausgeführt worden.

*Treibs* hat dabei nicht berücksichtigt, dass wir vor einiger Zeit durch einen stufenweisen Abbau für Cedren die Formeln (IIIa) oder (IIIb) ableiteten. Massgebend war für unsere Ableitung u. a. die Isolierung einer Estersäure, der man eine der Formeln (IVa)<sup>1)</sup> oder (IVb) erteilen musste. Die darin enthaltene Estergruppe war sehr leicht verseifbar, während sich im Dimethylester die andere Ester-



gruppe sehr schwer verseifen liess. *Short*<sup>2)</sup> hat schon darauf hingewiesen, dass die Formeln (IIa) oder (IIb) diese Bedingungen nicht erfüllen und schlug daher Formel (V) für Cedren vor. *Robinson* und *Walker*<sup>3)</sup> verwarfen auch diese Formel, da nach derselben die dem Halbestere (IVa) entsprechende Dicarbonsäure (von



uns Cedro-camphersäure benannt) mit Camphersäure identisch sein müsste. Wir konnten diese Dicarbonsäure seinerzeit nicht zum Krystallisieren bringen, während Camphersäure bekanntlich leicht krystallisiert<sup>4)</sup>. *Robinson* und *Walker* zogen daher zunächst besonders Formel (VI) fürs Cedren in Betracht und gaben bald darauf<sup>5)</sup> dem Formelbild (VII) den Vorzug, da nach Formel (VI) das neu gebildete Carboxyl in (IVa) nicht sterisch gehindert wäre. *Robinson* und *Walker* haben in ihrer ersten Notiz ausser der Formel (VI) noch zwei andere in Erwägung gezogen, die in letzterer Beziehung zufriedenstellend waren, dagegen nach der Meinung der Autoren einer Beobachtung von *Treibs* nicht genügend Rechnung trugen. *Treibs* erhielt nämlich beim Erhitzen von Cedren auf 420–450° mit Nickel p-Cymol, das sich in den Formeln (IIa), (IIb), (VI) und (VII) schon als vorgebildet erkennen lässt. Wir glauben

<sup>1)</sup> In der Originalabhandlung deuteten wir das dem veresterten Carboxyl benachbarte tertiäre Kohlenstoffatom durch die Verknüpfung mit einer Methylgruppe (wie bei IIIa) an, während wir oben unter (IVa) eine allgemeinere Schreibweise wählten.

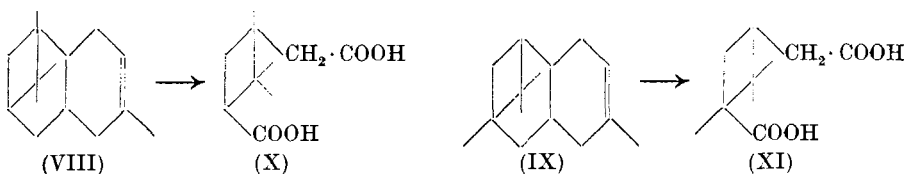
<sup>2)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 874 (1935).

<sup>3)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 906 (1935).

<sup>4)</sup> Man sollte diesem Argument allerdings keine endgültig entscheidende Bedeutung beimessen.

<sup>5)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 946 (1935).

aber nicht, dass es nötig ist, einen oberhalb 420° gebildeten Körper bei der Aufstellung einer Konstitutionsformel unbedingt berücksichtigen zu müssen. Abgesehen davon, stellt die Bildung von p-Cymol aus (VI) oder (VII) einen so komplizierten und unwahrscheinlichen Vorgang dar, dass dafür eher Zerfall der Cedrenmolekel und Aufbau aus Bruchstücken in Frage kommt. Ferner sehen wir vorläufig keinen Grund, warum man Formeln wie (V)—(VII) von dem merkwürdigen, in der Terpenreihe bisher völlig unbekanntem spirocyclischen Typus, zur Diskussion stellen soll, solange es einfachere und sicher weniger Spannung aufweisende gibt, wie z. B. (VIII) und (IX), die zu den Formeln (X) und (XI) der Cedro-camphersäure führen. Insbesondere Formel (XI) würde den deutlichen Unterschied in der Verseifbarkeit der beiden Estergruppen des Cedro-camphersäure-dimethylesters sehr gut erklären, aber auch (X) dürfte in dieser Beziehung als zufriedenstellend angesehen werden.



Wir haben begonnen, durch Wiederholung und Fortsetzung unseres früher beschriebenen Abbaus des Cedrens mehr Klarheit in den Bau der noch unaufgeklärten Ecke der Cedrenmolekel zu bringen. Dabei haben wir auch z. T. neue Wege eingeschlagen. Es sei hier folgender erwähnt. Cedren-dicarbonsäure wurde mit Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure ins Diamin umgewandelt, das beim trockenen Destillieren des Phosphats einen ungesättigten Kohlenwasserstoff lieferte, der weiter abgebaut werden soll.

### Experimenteller Teil.

#### *Umwandlung der Cedren-dicarbonsäure in ein Diamin $C_{12}H_{24}N_2$ .*

2 g Cedren-dicarbonsäure wurden in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> einer 20-proz. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform versetzt<sup>1)</sup>. Man liess dann bei Raumtemperatur konz. Schwefelsäure zutropfen, erwärmte das Gemisch mehrere Stunden auf 40—45° und liess es über Nacht stehen. Nach dem Versetzen mit Eis destillierte man das Chloroform mit Wasserdampf ab. Der Destillationsrückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpfend ausgezogen. Die Ausbeute an so gewonnenem rohem Diamin betrug etwa 40%.

<sup>1)</sup> Schmidt, DRP. 260435; vgl. auch J. v. Braun, A. 490, 125 (1931).

Beim Versetzen mit Pikrinsäure oder mit einer ätherischen Lösung von Chlorwasserstoff wurden sehr hygroskopische Fällungen erhalten. Kochen des Diamins mit Phenanthren-chinon in Eisessiglösung lieferte neben Schmierer eine dunkle krystalline Masse, die in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich war. Dagegen wurde beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid ein krystallines Diacetat gebildet, das nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester-Benzin bei 180—181° (korr.) schmolz.

*Abbau des Diamins zu einem Kohlenwasserstoff C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>*

Es gelang nicht, das bei der erschöpfenden Methylierung des Diamins gebildete Produkt in reiner Form zu fassen. Es wurde daher das ganze Reaktionsgemisch mit Silberoxyd behandelt und dann die gebildete Ammoniumbase in der üblichen Weise erhitzt. Es entstanden so jedoch nur Spuren von Kohlenwasserstoff.

Das Diamin wurde daher mit wenig Wasser und dann mit 1,2 Mol 85-proz. Phosphorsäure versetzt. Man dampfte durch Erhitzen im Vakuum zur Trockne und steigerte dann die Temperatur des Bades bis auf etwa 320°. Das in einer gut gekühlten Vorlage gesammelte Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Natronlauge gewaschen. Es zeigte sich dabei, dass das Reaktionsprodukt fast vollständig aus einem Kohlenwasserstoff bestand, der bei 85—90° (10 mm) siedete. Die Mittelfraktion enthielt 88,5% C und 11,5% H, war also sauerstofffrei. Nach nochmaliger Destillation über Natrium zeigt die bei 85—87° (10 mm) siedende Mittelfraktion folgende Analysenwerte.

2,397 mg Subst. gaben 7,830 mg CO<sub>2</sub> und 2,44 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 88,9	H 11,1 %
	Gef. „ 89,89	„ 11,14%

$d_4^{21} = 0,9229$ ,  $n_D^{21} = 1,4983$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>  $[\bar{\eta}] = 52,28$ , Gef. 51,53

Die Analysen sind in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.