

22. Polyterpene und Polyterpenoide XCII¹⁾.

Zur Kenntnis der Caryophyllensäure und der Nor-caryophyllensäure. Über das Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Caryophyllen

von L. Ruzicka und W. Zimmermann.

(29. XII. 34.)

Semmler und *Mayer*²⁾ hatten durch Oxydation der sauren Spaltprodukte des Caryophyllen-ozonids mittels Salpetersäure eine amorphe Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ erhalten, die als Caryophyllensäure bezeichnet wurde. Durch fraktionierte Destillation des Dimethylesters der rohen Caryophyllensäure konnten *Ruzicka*, *Bardhan* und *Wind*³⁾ eine Trennung bewirken. Die einzelnen Esterfraktionen wurden verseift und die erhaltenen rohen Säuren durch Kochen mit Acetanhydrid in Anhydride umgewandelt. Die destillierten Anhydride verseifte man wieder durch Kochen mit Wasser, wonach teilweise krystallisierende Säuren isoliert werden konnten. Das Hauptprodukt war eine unscharf bei 66—75° schmelzende Säure $C_9H_{14}O_4$, welche also die immer noch nicht ganz reine Caryophyllensäure vorstellte. Aus den tiefer siedenden Anteilen wurden geringe Mengen einer bei etwa 145° schmelzenden Dicarbonsäure erhalten, die noch nicht ganz analysenrein war und deren Analysenwerte sich der Formel $C_8H_{12}O_4$ näherten. Wir zogen daraus die Schlussfolgerung, dass neben der Caryophyllensäure wohl auch noch eine niedrigere Homologe (eine Nor-säure) im Gemisch der sauren Oxydationsprodukte vorhanden sein müsse.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde eine grössere Menge der Dimethylester der sauren Abbauprodukte des Caryophyllens⁴⁾, die wieder durch Oxydation mit Salpetersäure der sauren Spaltprodukte des Ozonids bereitet waren, sehr sorgfältig fraktioniert destilliert, wobei die zwei bei 12 mm von 107—108° und von 119 bis 119,5° siedenden Fraktionen nach dem Verseifen und Umkrystallisieren der erhaltenen festen Produkte die beiden analysenreinen und konstant bleibende Schmelzpunkte aufweisenden, homologen Dicarbonsäuren lieferten: die Nor-caryophyllensäure $C_8H_{12}O_4$ vom Smp. 123,5—124,5° und die Caryophyllensäure $C_9H_{14}O_4$ vom Smp. 81—82°. Letztere bildete wieder das Hauptprodukt. Beide Säuren sind rechtsdrehend und liefern auch rechtsdrehende Dimethylester,

¹⁾ XCI. Abh. Helv. 17, 1407 (1934).

²⁾ B. 44, 3657 (1911).

³⁾ Helv. 14, 423 (1931).

⁴⁾ Verwendet wurde wie früher (Helv. 14, 423) Caryophyllen aus Gewürznelkenöl.

die genau den gleichen Siedepunkt zeigten wie die Esterfraktionen, woraus die Dicarbonsäuren gewonnen wurden. Die physikalischen Daten der beiden Dimethylester sind folgende:

Dimethylester der	Nor-caryophyllen- säure	Caryophyllen- säure
Sdp. (12 mm)	107—108°	119—119,5°
d_4^{20}	1,052	1,050
n_D^{20}	1,440	1,442

Vergleichsweise lassen wir die entsprechenden Daten der Dimethylester der cis-Nor-pinsäure und der Pinsäure folgen:

Dimethylester der	cis-Nor-pinsäure	Pinsäure
Sdp. (12 mm)	114°	124°
d_4^{20}	1,066	1,058
n_D^{20}	1,445	1,449

Diese Daten sind also sehr ähnlich. Da aber die Drehungswerte der bisher bekannten optisch aktiven trans-Nor-pinsäure und der Pinsäure nur einen Bruchteil der optischen Drehungswerte der Caryophyllensäure und der Nor-caryophyllensäure ausmachen, ist ein direkter Vergleich dieser Isomeren nicht möglich. Wenn die Nor-caryophyllensäure eine trans-Nor-pinsäure¹⁾ wäre, so müsste sie sich wie letztere beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf 220° ins Anhydrid der cis-Nor-pinsäure²⁾ vom Smp. 135° umwandeln lassen³⁾. Wir erhielten jedoch dabei aus der Nor-caryophyllensäure ein bei 38—39° schmelzendes Anhydrid, das beim Erhitzen mit Wasser eine bei 149—150° schmelzende Dicarbonsäure lieferte, während cis-Norpinsäure bei 173—175° schmilzt.

Zur Konstitutionsaufklärung haben wir Abbauprobversuche mit der Nor-caryophyllensäure in 2 Richtungen begonnen. Durch Kochen der Brom-nor-caryophyllensäure mit Lauge wurde die ungesättigte Dehydro-nor-caryophyllensäure (Smp. 194°) erhalten, bei deren Oxydation mit Chromsäure in geringer Menge eine bei 144° schmelzende, nicht analysierte Säure gefasst wurde, die mit der bei der gleichen Temperatur schmelzenden asym. Dimethyl-bernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression gab. Das gleiche Oxydationsprodukt konnte spurenweise erhalten werden beim Abbau mit Chromsäure des

¹⁾ „trans“ deshalb, weil nur diese optisch aktiv sein kann.

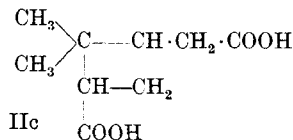
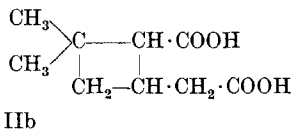
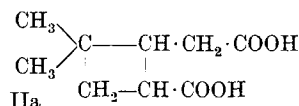
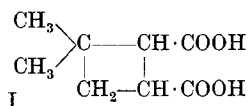
²⁾ Diese Säure kann nur in optisch inaktiver Form auftreten.

³⁾ Perkin und Simonsen, Soc. **95**, 1176 (1909).

Tetraphenylglykols (Smp. 194°), das durch Einwirkung überschüssigen Phenylmagnesiumbromids auf Nor-caryophyllensäure-dimethylester bereitet war. Die Nor-caryophyllensäure liefert mit überschüssigem Brom eine Dibromsäure; es muss also in beiden α -Stellungen ein H-Atom vorhanden sein.

Aus den bisher durchgeführten Umsetzungen der Nor-caryophyllensäure ergibt sich einerseits deren Verschiedenheit von der Nor-pinsäure, andererseits wäre die asym. Dimethyl-bernsteinsäure das zu erwartende Abbauprodukt von Nor-pinsäure. Eine bindende Schlussfolgerung aus diesem Ergebnis möchten wir aber erst ziehen, falls wir durch Analyse sowie Herstellung von Derivaten des bei 144° schmelzenden Abbauprodukts aus Nor-caryophyllensäure einen einwandfreien Vergleich mit asym. Dimethyl-bernsteinsäure werden ermöglichen können.

Die vorläufig der Einfachheit halber gewählte Bezeichnung der Nor-caryophyllensäure schliesst die noch unbewiesene Arbeits-hypothese in sich, dass hier tatsächlich eine niedere Homologe der Caryophyllensäure vorliegt. Die Prüfung dieser Frage durch den Versuch eines Abbaus der Caryophyllensäure zur Nor-säure ist noch nicht abgeschlossen. Vorläufig sei nur betont, dass wir schon früher¹⁾ das aus Caryophyllensäure bereitete Tetraphenylglykol in guter Ausbeute zu asym. Dimethyl-bernsteinsäure abbauen konnten. Das gleiche Abbauprodukt wurde jetzt wieder erhalten, indem wir Monobrom-, sowie Dibrom-caryophyllensäure mit Alkali erwärmten und die Umsetzungsprodukte mit Salpetersäure oxydierten. Sollte sich die aus der gewählten Nomenklatur folgende Beziehung zwischen Caryophyllensäure und der Nor-säure als richtig erweisen, so wäre für letztere die Formel I und für die erstere Formel II a oder b in Betracht zu ziehen:

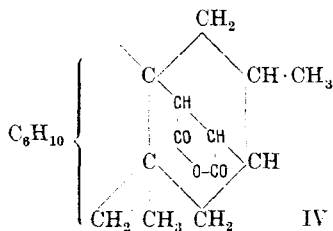
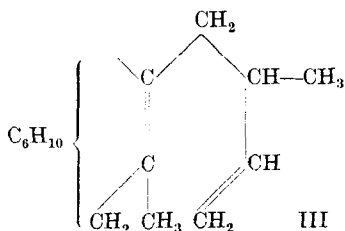


Es wurde dann noch eine Beobachtung gemacht, die einen gewissen Aufschluss gibt über denjenigen Teil des Kohlenstoffgerüsts des Caryophyllens, der bei der Bildung von Caryophyllensäure aboxydiert wird. Beim Kochen einer Benzollösung von Caryophyllen mit Maleinsäure-anhydrid bilden über 70% des Kohlenwasserstoffs

¹⁾ Helv. 14, 431 (1931).

ein Additionsprodukt, wovon die 50% Kohlenwasserstoff entsprechende Menge ein einheitliches Produkt vom Smp. 98° darstellt und der Rest amorph ist. Die restlichen 30% des Caryophyllens reagieren bei wiederholtem Versuch nicht mehr mit Maleinsäureanhydrid. Wir werden bei späterer Gelegenheit auf die Bedeutung dieser Tatsachen für die Aufklärung „des Caryophyllens“, das ja bekanntlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorstellt, zurückkommen. Vorläufig sei auf die Herstellung einfacher Derivate des Additionsprodukts von Maleinsäureanhydrid an Caryophyllen ($C_{19}H_{26}O_3$) hingewiesen. Durch Erwärmen mit Lauge wird daraus die bei 208° schmelzende Dicarbonsäure $C_{19}H_{28}O_4$ gebildet, deren Dimethyl- und Diäthylester krystallisiert sind. Von letzteren beiden Verbindungen wurde die Molekularrefraktion bestimmt, die auf die Abwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung hinweist. Ebenso sprechen alle Eigenschaften des Additionsprodukts und der Dicarbonsäure für deren völlig gesättigten Charakter: beide werden von Ozon, Benzo-persäure oder alkalischer Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen und geben mit Tetranitromethan keine Färbung.

Die gesättigte Natur dieses Additionsproduktes im Zusammenhang mit den wichtigsten Abbauprodukten des Caryophyllens veranlasst uns zur Aufstellung der Formel III für den wesentlichen Bestandteil dieses Kohlenwasserstoffgemisches. Die Voraussetzung ist dabei, dass sich das besprochene Additionsprodukt, ferner die beim Ozonisieren des Caryophyllens als hauptsächliches Spaltprodukt entstehende Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$, die ihrerseits wieder Caryophyllensäure bei der Oxydation liefert, von dem gleichen Hauptbestandteil des Caryophyllens ableiten; und diese Annahme, die noch experimentell geprüft werden soll, ist vorläufig durchaus berechtigt. Bei der Aufstellung von Formel III waren ferner zu berücksichtigen unsere Abbauresultate bei der Behandlung der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ mit Bromlauge¹⁾.

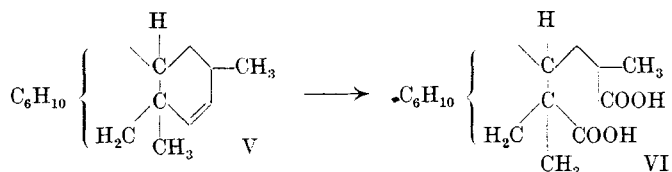


Es steht fest, dass der Hauptbestandteil des Caryophyllens keine konjugierte Doppelbindung enthalten kann, die nach *Diels* und *Alder* ein ungesättigtes Additionsprodukt mit Maleinsäureanhydrid ergeben würde. Es liegt daher beim Caryophyllen ein

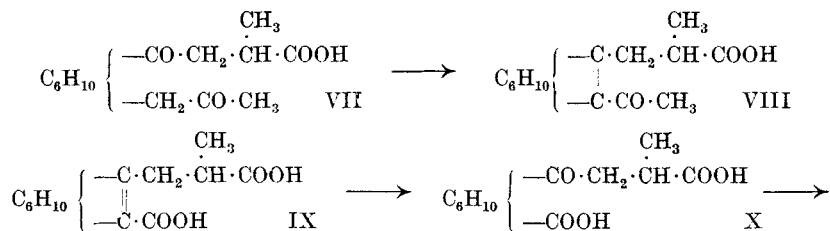
¹⁾ Vgl. die Formulierung in Helv. 14, 416 (1931).

ganz besonderer, bisher noch nicht beobachteter Fall der Addition von Maleinsäure-anhydrid an einen zweifach ungesättigten Körper vor. Wir ziehen darum für das Additionsprodukt $C_{19}H_{26}O_3$ Formel IV in Erwägung, die ein neugebildetes bicyclisches, aus zwei 6-Ringen bestehendes, Ringsystem enthält.

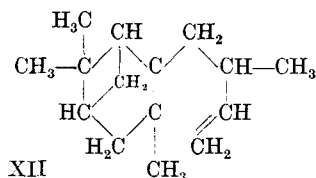
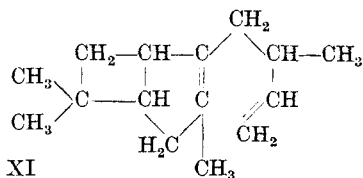
Weiter erklärt eine Formel vom Typus III die von uns festgestellte Tatsache, dass sich Cloven, ein bekanntes Cyclisierungsprodukt des Caryophyllens, zu einer Dicarbonsäure $C_{15}H_{24}O_4$ oxydieren lässt¹⁾. Für Cloven und diese Säure kommen die Formeln V und VI in Betracht.



Der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ käme dann die Formel VII zu, die eine Erklärung gibt für den Abbau mit Bromlauge, wobei zuerst unter Wasserabspaltung die ungesättigte Ketosäure $C_{14}H_{20}O_3$ (VIII) entsteht, die weiter zur Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ (IX) abgebaut wird. Die Spaltung der letzteren mit Ozon liefert die Keto-dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ (X)²⁾.



Würde man in diesen Formeln (III—X) den Rest C_6H_{10} durch den ihm nach den Formeln I und II a—b zukommenden Ausdruck ersetzen, so käme man zu einem ziemlich unnatürlich anmutenden Schema für Caryophyllen (XI), welches schon deshalb unwahrscheinlich ist, da es in der Formel VIII Bildung eines Vierringes zur Folge hätte. Die Annahme einer Strukturidentität von Caryophyllen-



¹⁾ Helv. 14, 570 (1931).

²⁾ Über alle diese Verbindungen vgl. Helv. 14, 416 (1931).

säure und Pinsäure (IIc) würde dagegen zur Formel XII für Caryophyllen führen. In diesem Falle könnte aber zwischen Nor-caryophyllensäure und Caryophyllensäure der durch die gewählte Nomenklatur ausgedrückte Zusammenhang, wenn die obigen Ausführungen stimmen, nicht zu Recht bestehen.

Alle hier vorgeschlagenen Formeln möchten wir nur als Arbeitshypothese betrachten, die zur weiteren Untersuchung dieser komplizierten und noch nicht in allen Punkten befriedigend erklärten Umwandlungen des Caryophyllens anregen sollen.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen experimentellen Tatsachen lagen mit einer Ausnahme schon im Juni 1933 in der Dissertation *Zimmermann's* gedruckt vor. Diese Ausnahme betrifft das Anhydrid der Nor-caryophyllensäure. Inzwischen haben *Evans, Ramage* und *Simonsen*¹⁾ gleichfalls die reine Caryophyllensäure, Nor-caryophyllensäure und Dehydro-nor-caryophyllensäure beschrieben, was uns zur Publikation unserer wesentlich weiter gehenden Resultate veranlasst, die wir sonst lieber bis zur besseren Klärung zurückgestellt hätten.

Experimenteller Teil.

Oxydation der sauren Spaltprodukte des Caryophyllen-ozonids mit Salpetersäure.

Für die Verarbeitung grösserer Mengen mussten unsere früher²⁾ gegebenen Vorschriften etwas abgeändert werden. 160 g der sauren Spaltprodukte des Caryophyllen-ozonids und 100 cm³ Wasser werden in einem Becherglas von 2 Liter auf dem Wasserbade erwärmt und langsam mit 400 cm³ 50-proz. Salpetersäure versetzt. Sobald die anfangs heftige Reaktion etwas nachgelassen hat (unter Umständen muss das Gefäss von aussen gekühlt werden, um Übersäumen zu verhindern), werden noch 100 cm³ konz. Salpetersäure zugefügt und weiter am Wasserbade erwärmt. Nachdem die Umsetzung zum Stillstand gekommen ist, wird in einer Porzellanschale am kochenden Wasserbade bis auf etwa 300 cm³ verdunstet, wonach wieder Stickoxyde zu entweichen beginnen. Um die dabei eintretende zu weitgehende Oxydation möglichst zu verhindern, wird nun das Eindampfen unter wiederholter Zugabe von wenig Methylalkohol fortgesetzt bis zu einem Volumen von etwa 200 cm³. Das Gemisch wird mit Äther ausgezogen und mit Wasser gewaschen. Man erhielt so 120 g in Wasser schwer löslicher Produkte, während die wasserlöslichen durch Extraktion des Waschwassers gewonnen werden. Letztere bestehen, wie schon bekannt war, aus Oxalsäure, Bernsteinsäure und asym. Dimethyl-bernsteinsäure.

Veresterung. Die 120 g in Wasser schwerlöslichen Produkte wurden mit 280 cm³ Methylalkohol und 56 cm³ konz. Schwefelsäure 7 Stunden gekocht und dann ein Drittel des Methylalkohols

¹⁾ Soc. 1934, 1806.

²⁾ Helv. 14, 428 (1931).

abgedampft. Durch Versetzen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Schütteln mit Sodalösung erhielt man 100 g Ester, während 15 g saurer Produkte regeneriert wurden. Bei der wiederholten, sorgfältigen fraktionierten Destillation von 100 g dieses Estergemisches wurden neben tiefer und höher siedenden Anteilen folgende Fraktionen abgetrennt (bei 12 mm):

- 1) 105—112°, 3,5 g, 2) 117—122°, 8 g, 3) 126—134°, 9 g, 4) 135—140°, 12 g.

Bei weiterer Fraktionierung besaßen die Hauptanteile der einzelnen Fraktionen folgende Siedepunkte (bei 12 mm):

- 1) 107—108°, 2) 119—119,5°, 3) 130—131°, 4) 136—138°.

Alle diese und auch verschiedene der höher siedenden Fraktionen wurden durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift und nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther aufgearbeitet. Die so erhaltenen Verseifungsprodukte waren nur bei den Fraktionen 1 und 2 zum Krystallisieren zu bringen.

Nor-caryophyllensäure.

Die aus dem bei 107—108° (12 mm) siedenden Methylester (Frakt. 1) erhaltene Säure erstarrte allmählich und kann durch Auflösen in Benzol und Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung umkrystallisiert werden. Wenn kein Impfmateriel vorhanden ist, so scheidet sich die erste Fällung in der Regel ölig ab und erstarrt beim Reiben. Weiteres Umkrystallisieren geht gut aus Benzol allein. Es wurde schliesslich der konstante Schmelzpunkt von 123,5—124,5° erreicht.

$[\alpha]_D = +118^\circ$ (in 2-proz. Chloroformlösung)

4,530 mg Subst. gaben 9,258 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O

4,332 mg Subst. gaben 8,86 mg CO₂ und 2,695 mg H₂O

7,418 mg Subst. verbrauchten 4,254 cm³ 0,02-n. Natronlauge

C₈H₁₂O₄ Ber. C 55,81 H 6,98% Äquiv.-Gew. 86,0

Gef. „ 55,90; 55,78 „ 6,92; 6,96% „ „ 87,2

Dimethylester. Analysenreine Säure wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan umgesetzt. Der Siedepunkt des Esters lag bei 107° (12 mm).

$\alpha_D = +47,91^\circ$, $d_4^{22} = 1,0506$, $n_D^{22} = 1,4393$, M_D Ber. für C₁₀H₁₆O₄ = 49,48, Gef. = 50,12.

3,757 mg Subst. gaben 8,26 mg CO₂ und 2,68 mg H₂O

3,587 mg Subst. gaben 7,89 mg CO₂ und 2,60 mg H₂O

17,78 mg Subst. verbrauchten bei 1-stünd. Kochen mit 4 cm³ 0,1-n. alkohol. Kalilauge 1,720 cm³ derselben

C₁₀H₁₆O₄ Ber. C 60,00 H 8,00% Äquiv.-Gew. 100

Gef. „ 59,96; 59,99 „ 7,98; 8,11% „ „ 103,5.

Anhydrid. Beim Kochen von Nor-caryophyllensäure mit Acetylchlorid konnte bisher kein einheitliches Produkt erhalten werden, wohl dagegen mit Acetanhydrid bei höherer Temperatur. 0,3 g der Säure wurden mit überschüssigem Acetanhydrid 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum destilliert, wobei man 0,25 g eines bei etwa 90° (0,1 mm) siedenden Öls erhielt, das bei längerem Abkühlen auf

— 10° teilweise krystallisierte. Durch Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther erhielt man das bei 38—39° schmelzende Anhydrid.

3,503 mg Subst. gaben 8,03 mg CO₂ und 2,08 mg H₂O

C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,3 H 6,5 %

Gef. „ 62,52 „ 6,64%.

Durch Erwärmen des Anhydrids mit Wasser wurde daraus eine bei 149—150° schmelzende Säure erhalten, die mit der unten beschriebenen Säure vom Smp. 148—150° gemischt einen Mischschmelzpunkt von 145—149° zeigt.

Altes Präparat vom Smp. 145—150°. Dieses Produkt wurde aus viel Hexan 2mal umkrystallisiert, wobei man es in prächtigen rhombischen Plättchen vom Smp. 148—150° erhielt, die den gleichen Analysenwert wie früher¹⁾ gaben.

Gef. C 56,45 H 7,09%.

Wegen der geringen Menge konnte damit keine genauere Untersuchung ausgeführt werden.

Caryophyllensäure.

Die aus dem Methylester vom Sdp. 119—119,5° (12 mm) erhaltene Säure erstarrt nach kurzem Stehen fast vollständig. Durch Kochen mit viel Hexan und Erkaltenlassen der Lösung erhält man die Caryophyllensäure in Form verfilzter Nadelchen. Aus 1 Liter Hexan werden nur etwa 1 g Krystalle abgeschieden. Es wurde versucht die Caryophyllensäure unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel nach dem Dreieckschema zu fraktionieren. Nach etwa 70 Krystallisationen konnte man sich völlig davon überzeugen, dass es sich um eine einheitliche Substanz handelt, die bei 81—82° schmilzt.

4,014 mg Subst. gaben 8,535 mg CO₂ und 2,725 mg H₂O

3,856 mg Subst. gaben 8,180 mg CO₂ und 2,63 mg H₂O

8,081 mg Subst. verbrauchten 4,373 cm³ 0,02-n. Kalilauge

C₉H₁₄O₄ Ber. C 58,06 H 7,53% Äquiv.-Gew. 93,0

Gef. „ 57,99; 57,86 „ 7,60; 7,63% „ „ 92,4

[α]_D = + 28,2° (in etwa 6-proz. Benzollösung).

Dimethylester. Die analysenreine Säure wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan umgesetzt. Der Siedepunkt des Esters lag bei 119—119,5° (12 mm).

α_D = + 47,9°, d₄²² = 1,041, n_D²² = 1,4439, M_D Ber. für C₁₁H₁₈O₄ = 54,1, Gef. = 54,64

3,738 mg Subst. gaben 8,44 mg CO₂ und 2,93 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 61,64 H 8,41%

Gef. „ 61,59 „ 8,77%.

Dibrom-nor-caryophyllensäure.

1,5 g analysenreine Nor-caryophyllensäure wurden bei Zimmer-temperatur mit 4 g Thionylchlorid 4 Stunden stehen gelassen, wonach die Umsetzung beendet war. Nach dem Verdampfen des Thionylchlorids im Vakuum wurde das Säurechlorid destilliert. Es siedete bei 99—100° (12 mm). 1,4 g desselben erhitzte man mit 2,4 g Brom

¹⁾ Helv. 14, 430 (1931).

im geschlossenen Rohr 60 Stunden auf 100°, wonach das Brom verbraucht war. Durch Aufnehmen in Äther, Versetzen mit Ameisensäure und Verdampfen im Vakuum wurde das Säurechlorid in Säure übergeführt, die durch Aufnehmen in Sodalösung, Waschen der letzteren mit Äther, Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther isoliert wurde. Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid und zur weiteren Reinigung aus einem solchen von Aceton und Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert. Man erhielt so 1,6 g bei 202° schmelzendes Produkt, das vielleicht noch nicht ganz rein war.

$C_8H_{10}O_4Br_2$	Ber. C 30,3	H 3,6	Br 48,5%
	Gef. „ 29,1	„ 3,1	„ 48,4%.

Dehydro-nor-caryophyllensäure.

0,3 g des in der Mutterlauge der Dibromsäure verbliebenen nicht krystallisierenden Gemisches, das in der Hauptsache anscheinend aus der Monobromsäure besteht, wurde 4 Stunden mit einer Lösung von 0,2 g Natriumhydroxyd in 4 cm³ Wasser gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisierte allmählich ein oberhalb 190° schmelzendes Produkt aus, das nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 194° schmolz.

4,416 mg Subst. gaben 9,16 mg CO ₂ und 2,40 mg H ₂ O
$C_8H_{10}O_4$ Ber. C 56,47 H 5,88%
Gef. „ 56,57 „ 6,08%.

Gegen Brom erweist sich das Präparat als ungesättigt.

Oxydation. 0,08 g der Dehydrosäure wurden in 2 cm³ Eisessig und unter Erwärmen am Wasserbade solange mit einer 10-proz. wässrigen Chromtrioxydlösung versetzt, bis die zuletzt zugesetzte Menge nicht mehr verbraucht wird. Nach dem Verdampfen zur Trockne wurde mit Äther und Sodalösung aufgenommen und die Sodalösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther extrahiert. Der erhaltene krystalline Extrakt schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äther bei 144° und gab mit asym. Dimethyl-bernsteinsäure keine Depression des Schmelzpunkts.

Tetraphenylglykol aus Nor-caryophyllensäure.

Zu einer Grignard'schen Lösung von 9,4 g Brombenzol, 1,4 g Magnesium in 25 cm³ Äther setzte man bei 0° eine Lösung von 1,4 g Nor-caryophyllensäure-dimethylester in 10 cm³ Äther zu. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird eine halbe Stunde gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Eis und Salzsäure. Aus der auf 10 cm³ eingedunsteten ätherischen Lösung wurden nach Zusatz von 30 cm³ Hexan 1,65 g Krystalle abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Hexan schmolz das Tetraphenylglykol bei etwa 194°.

3,212 mg Subst. gaben 10,075 mg CO ₂ und 2,04 mg H ₂ O
$C_{32}H_{32}O_2$ Ber. C 85,66 H 7,19%
Gef. „ 85,54 „ 7,11%.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 198° schmelzenden Tetraphenylglykol aus Caryophyllensäure ergab eine Depression von 9°.

Oxydation. 1,5 g Tetraphenylglykol in 35 cm³ Eisessig wurden mit einer Lösung von 4 g Chromtrioxyd in 3,5 cm³ Wasser und 17 cm³ Eisessig unter Erwärmen oxydiert. Nach 3 Stunden wurde die überschüssige Chromsäure mit Ameisensäure zerstört und die Lösung zur Trockne verdampft. Nach dem Digerieren mit Äther und Sodalösung wurde das in Äther gelöste neutrale Produkt destilliert. Man erhielt so 1,8 g Benzophenon (= 88% der Theorie), das durch Analyse und Schmelzpunkt identifiziert wurde. Aus der Sodalösung konnten nach dem Ansäuern und wiederholten Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Benzol geringe Mengen bei 143° schmelzende Krystalle erhalten werden, die mit asym. Dimethyl-bernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Dibrom-caryophyllensäure.

4,1 g Caryophyllensäure-chlorid (hergestellt wie bei der Nor-caryophyllensäure beschrieben ist, Sdp. 86—88° (bei 0,2 mm), wurden 16 Stunden mit 6,7 g Brom im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Brom war danach verbraucht. Aufgearbeitet wurde wie oben. Aus der auf 20 cm³ eingeeengten ätherischen Lösung der sauren Produkte erhielt man beim Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid 2,2 g Dibromsäure, die aus Gemischen von Benzol-Hexan oder Chloroform-Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisiert wurde und konstant bei 198° schmolz.

$C_9H_{12}O_4Br_2$ Ber. Br 46,47 Gef. 46,04%.

Die Mischprobe mit der 4° höher schmelzenden Dibrom-nor-caryophyllensäure gibt eine Depression von etwa 9°.

0,4 g des bromfreien Umsetzungsproduktes, das durch Erwärmen der Dibromsäure mit Kalilauge bereitet war, wurde etwa eine halbe Stunde mit konz. Salpetersäure am Wasserbade erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die überschüssige Salpetersäure durch Zusatz von Ameisensäure reduziert. Nach dem Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Sodalösung, Ansäuern der letzteren und Extrahieren mit Äther konnte durch Lösen des Extraktes in Benzol und Versetzen mit Hexan etwas asym. Dimethyl-bernsteinsäure (Schmelzpunkt und Mischprobe) erhalten werden.

Monobrom- und Mono-oxy-caryophyllensäure.

3 g Caryophyllensäure-chlorid wurden mit 2,3 g Brom im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschah wie oben. Das Bromierungsprodukt begann nach einigem Stehen zu krystallisieren. Durch Lösen in Chloroform oder Benzol und Versetzen mit Hexan konnte nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation die bei 167° konstant schmelzende, aber noch nicht ganz reine Monobromsäure erhalten werden.

$C_9H_{13}O_4Br$ Ber. Br 30,2 Gef. 28,6%

Es konnte nur etwas über die Hälfte des Umsetzungsproduktes krystallisiert erhalten werden.

Umsetzung mit Alkali. 2,9 g roher Monobromsäure wurden mit einer Lösung von 9 g kryst. Bariumhydroxyd in 45 cm³ Wasser 20 Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Bariumion wird mit Schwefelsäure genau ausgefällt, dann die Bromionen durch Behandeln mit Silbercarbonat entfernt, die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff

gesättigt, nochmals filtriert und im Vakuum eingedampft. Das syrupöse Produkt war bromfrei und wurde mit Diazomethan verestert. Nach der fraktionierten Destillation wurden die zwei Hauptfraktionen analysiert:

1) Sdp. 144 — 146° (12 mm):	Gef. C 56,0	H 8,0%
2) Sdp. 147 — 150° (12 mm):	„ „ 58,7	„ 8,2%
	$C_{11}H_{18}O_5$	Ber. „ 57,4 „ 7,8%

(Monooxy-caryphyllensäure-dimethylester).

Die Oxydation der rohen Monooxysäure mit Salpetersäure nach dem oben bei der Oxydation der rohen Dioxy-caryphyllensäure beschriebenen Verfahren ergab geringe Mengen asym. Dimethyl-bernsteinsäure, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Caryophyllen.

Beim Kochen der Komponenten in ätherischer Lösung trat keine Umsetzung ein. Erhitzen auf 160° oder 100° bewirkte Bildung eines amorphen Additionsproduktes, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Erfolgreicher war das Arbeiten in Benzollösung. 50 g Caryophyllen und 30 g Maleinsäure-anhydrid wurden in 150 cm³ Benzol 24 Stunden gekocht. Durch Waschen der Benzollösung bei 50—60° mit Wasser wurde das überschüssige Maleinsäure-anhydrid entfernt. Nach dem Abdestillieren des Benzols konnte aus dem Rückstand durch längeres Abkühlen auf —15° 24 g eines in Nadelchen krystallisierenden Produkts abgeschieden werden. Nach dem Abnutschen desselben wurde die Mutterlauge im Vakuum destilliert. Dabei gingen 13 g unverändertes Caryophyllen (Sdp. 120—121°, 13 mm) über, und dann bei weiterem Destillieren im Hochvakuum 12 g einer höhersiedenden Fraktion, die fast vollständig erstarrte. Aus dem Destillationsrückstand war kein brauchbares Produkt zu isolieren.

Das regenerierte Caryophyllen lieferte bei nochmaligem Kochen mit Maleinsäure-anhydrid in Benzollösung nur noch Spuren des Additionsproduktes. Das dann zurückgewonnene Caryophyllen zeigte $\alpha_D = -6,5^\circ$.

Die durch direkte Abscheidung wie durch Destillation erhaltenen Krystalle können durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt werden. Der Schmelzpunkt beider Produkte liegt konstant bei 98°.

4,021 mg Subst. gaben 11,09 mg CO₂ und 3,16 mg H₂O

9,960 mg Subst. wurden 4 Stunden mit 2,5 cm³ 0,3-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wobei 0,665 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht waren

$C_{19}H_{26}O_3$	Ber. C 75,47	H 8,65%	Äquiv.-Gew. 151
	Gef. „ 75,22	„ 8,80%	„ „ 150.

Verseifung des Anhydrids. Durch kurzes Kochen mit 10-proz. Natronlauge bis zur Auflösung des Anhydrids und Ansäuern mit Salzsäure wird eine zunächst schmierige Fällung erhalten, die bald zu krystallisieren beginnt. Mehrmaliges Umkrystallisieren derselben aus Benzol lieferte die bei 208° schmelzende Dicarbonsäure.

3,972 mg Subst. gaben 10,41 mg CO₂ und 3,115 mg H₂O

3,779 mg Subst. gaben 9,85 mg CO₂ und 3,06 mg H₂O

C₁₉H₂₈O₄ Ber. C 71,19 H 8,84%
Gef. „ 71,48; 71,14 „ 8,78; 9,06%.

Dimethylester. Dessen Herstellung geschah durch Kochen des Silbersalzes der Dicarbonsäure vom Smp. 208° mit Methyljodid. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des bei etwa 153° schmelzenden Rohprodukts wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 156° erreicht.

4,102 mg Subst. gaben 10,87 mg CO₂ und 3,30 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₄ Ber. C 72,41 H 9,19%
Gef. „ 72,27 „ 9,00%

$d_4^{166} = 1,027$, $d_4^{187} = 1,013$, danach ber. Temperaturkoeffizient = 0,00068,

$n_D^{163} = 1,4660$, $n_D^{175} = 1,4621$, danach ber. Temperaturkoeffizient = 0,00033,

M_D Ber. für C₂₁H₃₂O₄ = 93,68, Gef. (bei 166°) = 93,75, (bei 187°) = 93,83.

Diäthylester. Die Bereitung geschah wie beim Dimethylester. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Ester bei 113°.

$d_4^{113} = 1,040$, $d_4^{115} = 1,038$, $n_D^{117} = 1,4754$, $n_D^{120} = 1,4742$, M_D Ber. für C₂₃H₃₆O₄ = 102,92,
Gef. (bei 115°) = 102,25, (bei 113°) = 102,24.

Die Analysen und die Bestimmung der Mol.-Refr. wurden in unserer mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Organ. chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

23. Sur la peroxydation des oxydes d'azote en présence de l'ozone

par E. Briner, E. Rokakis et B. Susz.

(29. XII. 34.)

Ces recherches ont été entreprises en vue d'examiner si une action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone, telle qu'elle a été établie et étudiée récemment¹⁾, se manifeste aussi dans l'oxydation des oxydes d'azote. Un effet de ce genre pourra être mis en évidence en mesurant les quantités d'ozone consommées et en les rapportant aux proportions peroxydées des oxydes d'azote.

Dans l'oxydation par l'ozone du peroxyde d'azote en anhydride nitrique, une action catalytique de l'ozone ne se produit pas, puisque la réaction se passe normalement selon l'équation:



Mais il s'agit là d'une oxydation très difficile que l'oxygène seul n'est pas à même d'accomplir.

¹⁾ Voir notamment E. Briner, A. Démolis et H. Paillard, J. chim. phys. **29**, 339 (1932).

²⁾ Réaction vérifiée par E. Briner et H. Paillard et par Daniels et Karrer, Soc. **44**, 2402 (1922).