Das erhaltene saure Oxydationsprodukt wurde übers Silbersalz mit Methyljodid verestert. Der Siedepunkt des erhaltenen Dimethylesters lag bei 140—142° (12 mm).

$d_4^{21} = 1{,}048$, $n_D^{21} = 1{,}4516$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_4 = 58{,}7$, Gef. = 58,7

4,088 mg Subst. gaben 9,45 mg CO_2 und 3,21 mg H_2O
3,049 mg Subst. gaben 6,26 mg AgJ (nach *Zeisel*)

$C_{12}H_{20}O_4$	Ber.	C 63,14	H 8,84	CH_3O 27,15%
	Gef.	„ 63,05	„ 8,79	„ 27,13%

Die aus dem Ester durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge hergestellte Säure sott bei etwa 175° (0,4 mm) und zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Utrecht, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XLVII[1]).
Zur Kenntnis der Caryophyllensäure

von **L. Ruzicka, J. C. Bardhan** und **Alida H. Wind.**

(9. II. 31.)

Caryophyllensäure ist die von *Semmler* und *Mayer*[2]) durch weitere Oxydation verschiedener Spaltprodukte des Caryophyllenozonids erhaltene Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Zu diesen weiteren Oxydationen dienten Kaliumpermanganat, Bromlauge oder Salpetersäure. Die so erhaltenen Dicarbonsäuren konnten allerdings nicht in zuverlässiger Weise miteinander verglichen werden, da es nicht gelungen war, aus der flüssigen Säure ein krystallisiertes Derivat herzustellen. Zur Charakterisierung diente neben der Analyse der Säure und ihres Dimethylesters die Bestimmung von deren physikalischen Daten, wie d, n_D, M_D, die bei wiederholter Herstellung der Präparate mittels der erwähnten verschiedenen Oxydationsmethoden und ausgehend von den verschiedenartigen Spaltprodukten des Ozonids[3]) innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmten. Als Siedepunkte wurden für die Säure sowie den Dimethylester angegeben[4]):

---

[1]) XLVI siehe Helv. **14**, 410 (1931).
[2]) B. **44**, 3657 (1911).
[3]) Vgl. über die Einzelheiten die in Anm. 1 zitierte Abhandlung.
[4]) Die vor den Siedepunkten stehenden Zahlen sind Seitenangaben der Abhandlung von *Semmler* und *Mayer*, B. **44**, 3657 ff.

Caryophyllensäure	Dimethylester
S. 3664: 222—225° (13 mm)	S. 3665: 127—131° (11 mm)
S. 3669: 216—226° (9 mm)	S. 3666: 131—135° (17 mm)
S. 3676: 216—230° (16 mm)	S. 3667: 124—128° (15 mm)

Sieht man von den zwei Angaben für die Säure mit einem Siedeintervall von 10 und mehr Graden ab, so liegen die anderen vier angegebenen Siedepunkte innerhalb höchstens 4°. Der erste und dritte angegebene Siedepunkt für den Ester stimmt jedoch bei Berücksichtigung des Druckes nur schlecht überein. Wir hielten es daher für wünschenswert, die Frage der Einheitlichkeit der Caryophyllensäure einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke haben wir die Caryophyllensäure unter geringen, zweckmässigen Modifikationen der Angaben von *Semmler* und *Mayer* in grösserer Menge hergestellt und den Dimethylester einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen. Vier verschiedene Fraktionen dieses Esters, deren Siedepunkte zwischen 110 und 125° (12 mm) lagen, gaben gut auf $C_{11}H_{18}O_4$ stimmende Analysenwerte. Die anderen oben angeführten physikalischen Daten stimmten untereinander sowie mit den Angaben von *Semmler* und *Mayer* befriedigend überein. Die Caryophyllensäure muss also danach unzweifelhaft ein Gemisch isomerer oder ähnlich zusammengesetzter Körper darstellen.

Zur weiteren Aufklärung haben wir dann aus den einzelnen Esterfraktionen durch Verseifung die Säure hergestellt und daraus nach den Angaben von *Semmler* und *Mayer* durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid das Anhydrid gewonnen. Sowohl Säure wie Anhydrid besitzen keine scharfen Siedepunkte. Auch die Analysen des Anhydrids stimmten nicht befriedigend. Wir haben dann aus den einzelnen Anhydridpräparaten durch Erwärmen mit Wasser die Säure regeneriert, die nach einiger Zeit in allen Fällen teilweise krystallisierte. Die zwischen 110—120° (12 mm) siedenden Esterfraktionen erlaubten so die Isolierung einer bei 145—150° auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht scharf schmelzenden Säure, während die über 124° (12 mm) siedende Esterfraktion eine Säure vom Smp. 66—75° gibt. Die Analysenwerte beider Präparate lagen zwischen denen der Caryophyllensäure und ihres niederen Homologen $C_8H_{12}O_4$, wobei die von 66—75° schmelzende näher an $C_9H_{14}O_4$ kommt. Es müssen nochmals Versuche mit grösseren Materialmengen zur Trennung dieser Gemische unternommen werden. Vorläufig hatten wir darauf verzichtet, da uns ein anderer Weg erlaubte, wenigstens dem Schmelzpunkt nach zu urteilen, zu einheitlichen, gut krystallisierten Derivaten der Caryophyllensäure zu gelangen.

Bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid bzw. Methylmagnesiumjodid auf die bei etwa 120—121° (12 mm) siedende

Mittelfraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters erhielt man in guter Ausbeute die sich durch Kondensation mit 4 Mol der *Grignard*'schen Verbindungen ableitenden Glykole:

$$C_7H_{12}(CR_2OH)_2$$

Das Tetramethyl-glykol schmilzt scharf bei 99—100° und die Tetraphenylverbindung bei 198—199°. Beide wurden der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterzogen, wobei man verschiedenartige Abbauprodukte erhielt. Das Tetraphenyl-glykol gab 1,7 (bzw. in einem zweiten Versuch 1,8) Mol Benzophenon und daneben 0,5 bis 0,6 Mol asym. Dimethyl-bernsteinsäure. Aus dem Tetramethylglykol erhielt man als einziges fassbares Produkt α,α,α',α'-Tetramethyl-glutarsäure. Da letztere Substanz nicht durch einen Mischschmelzpunkt mit einem synthetischen Präparat verglichen werden konnte, sondern nur durch die Schmelzpunkte der Säure und zweier Derivate identifiziert wurde, so seien hier diese Daten mit Einschluss der Literaturangaben zusammengestellt:

	Michailenko und *Jaworski*[1])	*Aschan*[2])	Unsere Beob.
α,α,α',α'-Tetramethyl-glutarsäure	185—6°(189°)	192—193°	192—193°
Anhydrid	86—87°	88°	89°
p-Toluidosäure	157—8°	160—161°	159—160°

Es dürfte also wohl kein Zweifel über die Identität unseres Abbauproduktes bestehen.

Semmler und *Mayer* hatten ihre flüssige Caryophyllensäure keinen Abbaureaktionen unterzogen, sondern betonen nur deren grosse Beständigkeit gegen heisse ziemlich starke Salpetersäure. *Deussen* und *Hacker*[3]) heben die beträchtliche Resistenz bei der Behandlung mit schwefelsaurer Permanganatlösung bei 50° hervor. Bei der Alkalischmelze glauben sie Essigsäure und Isovaleriansäure erhalten zu haben, wobei als einzige Stütze leider nur die Analysenwerte der Silbersalze angegeben werden. Es ist ferner anzunehmen, dass die bei der Oxydation des Caryophyllens sowie seiner Ozonidspaltprodukte schon wiederholt beobachtete asym. Dimethyl-bernsteinsäure[4]) aus der Caryophyllensäure bzw. aus dem gleichen Molekelteil wie diese gebildet wurde.

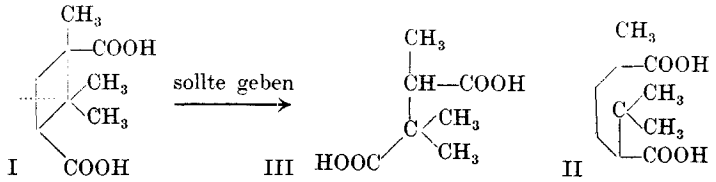
---

[1]) Ж. **32**, 329 (1900). [2]) A. **387**, 81 (1912).

[3]) J. pr. [2] **122**, 261 (1929).

[4]) *Levy* und *Engländer*, A. **242**, 189 (1887) (bei *Semmler*, Ätherische Öle, II. 566 und 573 ist irrtümlicherweise angegeben, dass diese Autoren sym. Dimethyl-bernsteinsäure auffanden); *Haarmann*, B. **42**, 1062 (1909); *Deussen* und *Klemm*, A. **369**, 52 (1909); *Semmler* und *Mayer*, l. c.; *Deussen* und *Hacker*, l. c.

Bevor wir auf die Diskussion unserer Abbauresultate eingehen, sei auf eine Eigenschaft des Dimethylesters der Caryophyllensäure hingewiesen, die deutlich zeigt, dass die für diese Säure von *Semmler* und *Mayer* vorgeschlagene Formel (I) sehr unwahrscheinlich ist. Der Dimethylester lässt sich nämlich schon bei etwa ¼-stündigem Kochen mit 0,1-n. alkohol. Lauge vollständig verseifen, während der der Formel I ganz analog gebaute Dimethylester der Camphersäure (II) auch bei 5-stündigem Kochen unter den gleichen Bedingungen nur zur Hälfte verseift wird[1]). Es ist danach wohl ziemlich ausgeschlossen, dass eine der Carboxylgruppen der Caryophyllensäure tertiär gebunden sein könnte. Auch die von *Deussen* und *Hacker* bei der Behandlung von Caryophyllensäure-chlorid mit 2 Mol Brom beobachtete Bildung einer Dibromverbindung spricht gegen die tertiäre Bindung einer Carboxylgruppe[2]).



Die *Semmler*'sche Formel erklärt auch nicht die gleichzeitige Bildung von fast 2 Mol Benzophenon und 0,5 Mol Dimethyl-bernsteinsäure bei der Oxydation des Tetraphenyl-glykols. Uns will es übrigens scheinen, dass die Entstehung von asym. Dimethyl-bernsteinsäure überhaupt aus einer Verbindung der Formel I unwahrscheinlich ist; es müsste daraus eher die Bildung von Trimethyl-bernsteinsäure zu erwarten sein (vgl. I ⟶ III).

Die Entstehung der Tetramethyl-glutarsäure aus dem Tetramethylglykol zeigt ferner, dass der Oxydationsverlauf bei den beiden Glykolen ein verschiedener ist. Diese Säure kann nur entstehen nach vorhergehender Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes des Tetramethyl-glykols, gleichgültig welche Formel sich für die Caryophyllensäure schliesslich als richtig herausstellen wird. Bei dieser Umlagerung muss das Kohlenstoffatom der einen Carbinolgruppe (also ein ursprüngliches Carboxyl-kohlenstoffatom) zum Ringglied werden, wohl nach folgendem Schema:

[1]) *Ruzicka* und *Stoll*, Helv. **6**, 848 (1923).

[2]) Die beiden Autoren nehmen aber trotzdem die *Semmler*'sche Formel der Caryophyllensäure an.

Es ist uns nicht möglich, alle derzeit bekannten Teilresultate des Abbaus des Caryophyllens[1]) durch eine befriedigende hypothetische Formel zu erklären. Es wird vorerst nötig sein, die begonnenen Abbaustudien weiter fortzusetzen.

Der Abbau des Tetramethyl-glykols wird dazu infolge der in Gegenwart saurer Reagentien sicher eintretenden Umlagerungen nicht geeignet sein. Da die Bildung von 2 Mol Benzophenon aus dem Tetraphenyl-glykol das Ausbleiben einer Ringumlagerung bei diesem Körper vermuten lässt, versuchten wir, dieses Glykol für den weiteren systematischen Abbau nutzbar zu machen. Bei der Einwirkung eines Gemisches von Ameisensäure und Eisessig spaltet das Tetraphenyl-glykol 2 Mol Wasser ab, während beim Erwärmen mit Eisessig allein[2]) nur ein Mol abgespalten wird unter Bildung eines ungesättigten Alkohols bzw. bei unsymmetrischem Bau der Molekel vielleicht eines Gemisches solcher. Bei der Ozonisation dieses Produktes wurde Benzophenon erhalten, wodurch der Beweis erbracht ist, dass bei der Wasserabspaltung keine Ringumlagerung eingetreten sein kann. Über die genauere Untersuchung der anderen Abbauprodukte soll später berichtet werden.

Es wurde dann noch eine zweite Abbaureihe begonnen. Die durch partielle Verseifung des Caryophyllensäure-dimethylesters erhaltene Estersäure wurde ins Chlorid und letzteres mittels Ammoniak ins Amid übergeführt:

$$C_7H_{12}\begin{cases}-COOCH_3\\-CO\cdot NH_2\end{cases}$$

Bei unsymmetrischem Bau der Molekel ist natürlich die Entstehung eines Gemisches zweier Verbindungsreihen möglich. Der Abbau in dieser Richtung soll auch in einem solchen Falle dennoch fortgesetzt werden in der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen wird, die Abbauprodukte zu trennen.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Caryophyllensäure-dimethylesters.

Das zur Ozonisation benützte Caryophyllen wurde von der Firma *Schimmel & Co.* bezogen. Die bei 119—121° (12 mm) siedende Fraktion wurde durch nochmalige Destillation über Natrium gereinigt. Sie zeigte danach folgende Daten:

$d_4^{16} = 0{,}9074$, $n_D^{16} = 1{,}5009$, M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $\boxed{2} = 66{,}14$, Gef. $= 66{,}28$, $\alpha_D = -8{,}9°$

Das nach *Semmler* und *Mayer* durch Ozonisation des Caryophyllens in Eisessig gewonnene gesamte saure Spaltprodukt, ent-

[1]) Vgl. auch die vorhergehende Abhandlung, Helv. **14**, 410 (1931).

[2]) Bezüglich dieser Methodik vgl. eine spätere Abhandlung von *Haagen-Smit* und dem Einen von uns.

sprechend etwa 60 Gewichtsprozenten des angewandten Kohlenwasserstoffs, wurden in der Hauptsache den Vorschriften der beiden Autoren folgend mit Salpetersäure oxydiert. Beim Verarbeiten grösserer Mengen muss vor allem dafür Sorge getragen werden, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Folgende zwei Arbeitsmodifikationen führten zu annähernd gleichen Resultaten.

a) *(Bardhan)* 100 g der sauren Ozonidspaltprodukte wurden auf dem Wasserbade mit 150 cm³ Wasser erwärmt und dazu vorsichtig 50 cm³ Salpetersäure ($d = 1{,}40$) zugefügt. Nachdem die heftig einsetzende Reaktion nachgelassen hatte, wurden weitere 300 cm³ Salpetersäure der gleichen Konzentration zugetropft, wobei zu heftige Reaktion vermieden werden muss. Das Reaktionsgemisch wurde schliesslich noch 4 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt.

b) *(Wind)* 10 g des Säuregemisches wurden mit 100 cm³ 50-proz. Salpetersäure bis zum Eintritt der Reaktion am Wasserbade erwärmt. Das Erwärmen wird dann unterbrochen und wenn nötig zur Mässigung der Reaktion gekühlt. Nach dem Nachlassen derselben wird wieder am Wasserbade erwärmt und man fügt nach und nach in kleinen Portionen noch 90 g des Säuregemisches zu. Wird im Laufe dieses Eintragens eine starke Verlangsamung der Reaktion beobachtet, so setzt man gleichzeitig wieder etwas 50-proz. Salpetersäure zu. Es wurde zum Schlusse einige Stunden erwärmt und dabei so lange Salpetersäure zugefügt, bis man keine Einwirkung mehr beobachten kann.

In beiden Fällen wurde die Salpetersäure durch Erhitzen am Wasserbade in einer Porzellanschale unter wiederholtem Zusatz von Wasser vollständig verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Ammoniumsulfat gesättigt und einigemal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Substanz mit 200 cm³ Methylalkohol und 40 cm³ konz. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht. Das gebildete Estergemisch wurde mit Hilfe einer *Widmer*-Spirale einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen. Bei der Arbeitsweise b erhielt man so folgende Fraktionen:

1) 80—95°, 12 g; 2) 95—108°, 6 g; 3) 108—112°, 12 g; 4) 112—113°, 9 g; 5) 113—118° 8,5 g; 6) 118—121°, 7 g; 7) 121—122°, 8,5 g; 8) 122—124°, 8,5 g; 9) 124—130°, 6 g.

Einzelne Fraktionen wurden genauer untersucht.

Die Fraktionen 3 und 4 wurden zusammen nochmals destilliert, wobei man die von 110—111° (12 mm) siedende Hauptmenge abtrennte. Sie zeigte folgende Daten:

$d_4^{18} = 1{,}0520$, $n_D^{18} = 1{,}4436$, M_D Ber. für $C_{11}H_{18}O_4 = 54{,}1$, Gef. = 54,0

3,125 mg Subst. gaben 7,02 mg CO_2 und 2,29 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_4$ Ber. C 61,64 H 8,47%
Gef. „ 61,27 „ 8,20%

Die Daten der Fraktion 6 waren:

$d_4^{20} = 1{,}050$, $n_D^{20} = 1{,}4423$, M_D Gef. = 53,95, $\alpha_D = +52{,}14^0$

Fraktion 7:

$d_4^{20} = 1{,}0468$, $n_D^{20} = 1{,}4430$, M_D Gef. = 54,1, $\alpha_D = +51{,}32^0$

0,1018 g Subst. gaben 0,2295 g CO_2 und 0,0774 g H_2O
0,0962 g Subst. gaben 0,2172 g CO_2 und 0,0728 g H_2O
Gef. C 61,49; 61,58 H 8,51; 8,47%

Fraktion 9 wurde nochmals destilliert und der bei 124—125° (12 mm) siedende Hauptteil untersucht:

$d_4^{20} = 1{,}0499$, $n_D^{20} = 1{,}4480$, M_D Gef. = 54,4, $\alpha_D = +46{,}3^0$

4,254 mg Subst. gaben 9,57 mg CO_2 und 3,16 mg H_2O
Gef. C 61,35 H 8,31%

Die Daten und Analysenwerte aller untersuchten Fraktionen weichen also nur unbedeutend voneinander ab.

Quantitative Verseifungsversuche beim Caryophyllensäure-dimethylester.

Es wurde dazu die im vorigen Abschnitt beschriebene Fraktion 7 benützt.

a) 0,1005 g Subst. wurden 10 Min. mit 20 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 8,86 cm³ Lauge verbraucht wurden. Für den Verbrauch von 2 Mol Alkali berechnen sich 9,40 cm³ 0,1-n. Lauge;

b) 0,0908 g Subst. 1 Stunde mit 20 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 8,80 cm³, Ber. für 2 Mol = 8,48 cm³;

c) 0,1097 g Subst. 4 Stunden mit 25 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 10,55 cm³, Ber. für 2 Mol. = 10,26 cm³;

d) 0,1269 g Subst. 8 Stunden mit 25 cm³ 0,1-n. alkohol. Lauge gekocht verbrauchen dabei 12,10 cm³, Ber. für 2 Mol = 11,86 cm³.

Anhydridbildung der Caryophyllensäure und Regenerierung derselben aus dem Anhydrid.

Die Versuche wurden ausgehend von einigen der oben genauer untersuchten Fraktionen des Dimethylesters ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Ester zunächst durch Kochen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge verseift und die erhaltene Caryophyllensäure destilliert. Der Siedepunkt lag bei allen Proben innerhalb weniger Grade zwischen etwa 170—180° (0,6 mm). Das zähflüssige Öl zeigte keine Neigung zum Krystallisieren.

Zur Anhydridbildung wurde die Säure 2 Stunden mit der 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und 0,3 Teilen wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Das Essigsäure-anhydrid wurde im Vakuum verdampft; den Rückstand nahm man in Äther auf und schüttelte ihn zur Entfernung von etwa nicht umgesetzten Anteilen der Caryophyllensäure mit 2-proz. Sodalösung aus.

Beim Verarbeiten der Fraktion 7 des Caryophyllensäure-dimethylesters (Sdp. 121—122°, 12 mm) wurden beim Destillieren des aus 10 g Säure gewonnenen Anhydrids folgende Fraktionen erhalten:

a) 140—150° (12 mm), 2,4 g, b) 150—154° (12 mm), 2,8 g.

Die Daten der Fraktion a waren:

$d_4^{19} = 1{,}1517$, $n_D^{19} = 1{,}4711$, M_D Ber. für $C_9H_{12}O_3 = 41{,}02$. Gef. = 40,8

Durch 1-stünd. Kochen mit Wasser auf dem Wasserbade wurde die Säure aus dem Anhydrid regeneriert und dann destilliert. Bei 0,4 mm erhielt man 0,5 g vom Sdp. 155—160° und 1,3 g vom Sdp. 160—164°. Beide Fraktionen krystallisierten sehr langsam. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf Ton und Umlösen aus einem Gemisch von Cyclohexan und Petroläther gereinigt, ohne dass man jedoch dabei infolge der geringen Substanzmenge zu einem scharfen Schmelzpunkt kommen konnte. Der Schmelzintervall war 145—150°.

3,829 mg Subst. gaben 7,955 mg CO_2 und 2,37 mg H_2O
6,493 mg Subst. verbrauchten 7,225 cm³ 0,01-n. Natronlauge

$C_9H_{14}O_4$	Ber.	C 57,90	H 7,77	Äquiv.-Gew. 93,1
$C_8H_{12}O_4$	„	„ 55,8	„ 7,0	„ 86,1
	Gef.	„ 56,66	„ 6,93	„ 89,8

Die Daten der Fraktion b des Anhydrids (Sdp. 150—154°, 0,4 mm) waren:

$d_4^{19} = 1{,}1377$, $n_D^{19} = 1{,}4718$, M_D Ber. für $C_9H_{12}O_3 = 41{,}02$. Gef. = 41,3

0,1468 g Subst. gaben 0,3414 g CO_2 und 0,0939 g H_2O
0,1144 g Subst. gaben 0,2653 g CO_2 und 0,0749 g H_2O

$C_9H_{12}O_3$	Ber.	C 64,25	H 7,20%
$C_8H_{10}O_3$	„	„ 62,3	„ 6,5 %
	Gef.	„ 63,43; 63,25	„ 7,16; 7,33%

Die daraus zurückgewonnene Säure hatte die gleichen Eigenschaften wie die oben erwähnte. Das ähnlich schmelzende Präparat lieferte 56,26% C und 7,04% H.

Auch die bei 110—111° (12 mm) siedende Fraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters gab in der beschriebenen Weise über das Anhydrid eine bei etwa 145° unscharf schmelzende Säure.

Ein anderes Resultat wurde dagegen aus der bei 124—125° (12 mm) siedenden Fraktion des Caryophyllensäure-dimethylesters erhalten. Die Mittelfraktion des daraus erhaltenen Anhydrids (Sdp. 152—156°, 12 mm) setzte sich beim Kochen mit Wasser lange nicht so gut um wie die aus den niederen Fraktionen des Esters gewonnenen Präparate. Es wurde daher die Verseifung des Anhydrids durch Sodazusatz beschleunigt. Die regenerierte Säure sott bei 165—170° (0,6 mm), krystallisierte leicht und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan-Petroläther unscharf

bei 66—75°, ohne bei wiederholtem Umlösen diesen Schmelzpunkt wesentlich zu ändern.

3,867 mg Subst. gaben 8,105 mg CO_2 und 2,725 mg H_2O
3,839 mg Subst. verbrauchten 3,847 cm³ 0,01-n. Lauge
$C_9H_{14}O_4$ Ber. C 57,90 H 7,77% Äquiv.-Gew. 93,1
Gef. „ 57,16 „ 7,89% „ 99,5

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Caryophyllensäure-dimethylester.

Zu einer mit Eis-Kochsalzmischung gekühlten *Grignard*'schen Lösung, bereitet aus 5,2 g Magnesium und 37,5 g Phenylbromid in 100 cm³ Äther, wurde tropfenweise eine Lösung von 10 g Caryophyllensäure-dimethylester (Sdp. 121—122°, 12 mm) in 20 cm³ Äther zugefügt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zunächst als zähes Öl ab, das bei 12-stünd. Stehen fest wird. Es wurde dann noch eine Stunde gekocht. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäure scheidet sich das Tetraphenyl-glykol teilweise aus. Das abfiltrierte Produkt wurde zusammen mit dem Rückstand nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterzogen, um die leichtflüchtigen Nebenprodukte zu entfernen. Der Rückstand wurde zur Entfernung noch etwa vorhandenen Esters 20 Min. mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Der so erhaltene neutrale Teil bestand aus 15 g einer vollständig krystallisierenden Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol oder aus wässrigem Alkohol bei 196—197° schmolz. Mehrfaches Umlösen erhöhte den Schmelzpunkt bis auf 198—199°.

0,0697 g Subst. gaben 0,2194 g CO_2 und 0,0470 g H_2O
$C_{33}H_{34}O_2$ Ber. C 85,8 H 7,36%
Gef. „ 85,83 „ 7,5 %

Oxydation des aus Caryophyllensäure-dimethylester erhaltenen Tetraphenyl-glykols.

Zur Lösung von 6,75 g Tetraphenyl-glykol in 160 cm³ Eisessig wurde unter schwachem Erwärmen am Wasserbade eine Lösung von 18 g Chromtrioxyd in 15 cm³ Wasser und 75 cm³ Eisessig zugetropft. Die ersten 80 cm³ der Chromsäurelösung wurden sofort verbraucht. Nachdem man das Gemisch einige Stunden am Wasserbade erwärmt hatte, wurde es im Vakuum fast zur Trockne verdampft und dann zur Auflösung der Chromverbindungen kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure in der Wärme digeriert. Zur Gewinnung der neutralen Anteile wurde mit Äther ausgezogen, dann die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Letztere wurde angesäuert und zusammen mit der salzsauren Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen der gut getrockneten

ätherischen Lösung bleiben 4,7 g reines Benzophenon zurück (Smp. 47°), während sich für 2 Mol 5,2 g berechnen[1]). Das durch Extraktion gewonnene saure Produkt krystallisierte vollständig (= 1,2 g). Durch Umkrystallisieren zunächst aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther und dann aus Essigester wird es in Form von bei 141—142° schmelzenden Prismen erhalten, die mit asym. Dimethylbernsteinsäure gemischt keine Depression des Schmelzpunkts zeigen.

4,483 mg Subst. gaben 8,12 mg CO_2 und 2,79 mg H_2O

$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,3 H 6,85%
Gef. „ 49,4 „ 6,96%

Aus der Mutterlauge wurden durch Umkrystallisieren aus Wasser geringe Mengen Benzoesäure (Smp. 121°) erhalten.

Zum weiteren Vergleich wurde aus der gewonnenen Dimethylbernsteinsäure die Anilsäure hergestellt, die bei 184—185° schmolz und mit einem synthetischen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression gab.

Wasserabspaltung aus dem Tetraphenyl-glykol aus Caryophyllensäure.

Mit einem Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure. 2 g des Tetraphenyl-glykols wurden mit einem Gemisch von 10 g Eisessig und 7 g Ameisensäure 8 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das neutrale, von den Säuren durch Waschen mit Wasser und Sodalösung befreite Umsetzungsprodukt sott bei etwa 235° (0,2 mm) und erstarrte zu einer glasigen Masse. Die gefundenen Analysenwerte (C 91,5 und H 7,2%) zeigten deutlich, dass man so beide Hydroxylgruppen in Form von Wasser abspalten kann (Ber. für $C_{33}H_{30}$ C 92,91 und H 7,09, für $C_{33}H_{32}O$ C 89,14 und H 7,26%).

Mit Essigsäure. 2 g des Glykols wurden mit 20 cm³ Eisessig 8 Stunden am kochenden Wasserbade erwärmt und dann noch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Da eine Analyse des aufgearbeiteten Produktes ergab, dass die Abspaltung von 1 Mol. Wasser noch nicht vollständig war, wurde nochmals mit der 10-fachen Menge Eisessig 4 Stunden gekocht, worauf die Analyse genau stimmte. Der Siedepunkt lag bei etwa 240° (0,3 mm). Die ungesättigte Monooxyverbindung erstarrte zu einer glasartigen Masse.

3,319 mg Subst. gaben 10,85 mg CO_2 und 2,15 mg H_2O
4,546 mg Subst. gaben 14,88 mg CO_2 und 2.90 mg H_2O

$C_{33}H_{32}O$ Ber. C 89,14 H 7,26%
Gef. „ 89,16; 89,27 „ 7,25; 7,14%

6 g des so gewonnenen ungesättigten Alkohols wurden in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisiert. Bei der Spaltung des Ozonids

[1]) Bei einem zweiten Oxydationsversuche erhielt man aus 4,5 g Tetra-phenylglykol 3 g Benzophenon (Ber. für 2 Mol = 3,5 g).

erhielt man 1,5 g saurer und 5,2 g neutraler Produkte. Der neutrale Anteil wurde destilliert, wobei man folgende Fraktionen erhielt:

1) 120—150° (0,3 mm), 2,2 g, 2) etwa 200° (0.3 mm), 1,5 g.

Fraktion 1 krystallisierte vollständig und bestand aus Benzophenon.

Die Fraktion 2 blieb amorph und gab mit Semicarbazid kein krystallisiertes Umsetzungsprodukt.

Die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Caryophyllensäure-dimethylester.

Zu einer eisgekühlten *Grignard*'schen Lösung aus 4,8 g Magnesium, 29 g Methyljodid und 100 cm³ Äther wurde eine Lösung von 11,5 g Caryophyllensäure-dimethylester langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch liess man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und erhitzte es dann ½ Stunde zum gelinden Sieden. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde mit schwacher alkoholischer Natronlauge 1 Stunde gekocht. Nach der Entfernung des Alkohols durch Destillation mit Wasserdampf und Ausziehen des Rückstandes mit Äther erhielt man 7 g eines bald vollständig erstarrenden Öls. Dasselbe wurde auf Ton gestrichen und die zurückbleibenden 4,5 g Krystalle wiederholt aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt so farblose Nädelchen vom Smp. 99—100°.

3,423 mg Subst. gaben 9,175 mg CO_2 und 3,71 mg H_2O

$C_{13}H_{26}O_2$ Ber. C 72,9 H 12,2%
Gef. „ 73,10 „ 12,13%

Oxydation des aus Caryophyllensäure-dimethylester erhaltenen Tetramethyl-glykols.

Zu einer am kochenden Wasserbade erhitzten Lösung von 2 g des Glykols in 40 cm³ Eisessig wurde eine Lösung von 11 g Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser und 100 cm³ Eisessig im Laufe von 2 Stunden zugetropft. Das Gemisch erhitzte man dann noch weitere 4 Stunden. Die überschüssige Chromsäure wurde durch Zusatz von wenig Methylakohol zerstört, worauf man die Lösung durch gelindes Erhitzen im Vakuum möglichst vollständig eindampfte. Den Rückstand erwärmte man mit 10-proz. Salzsäure ½ Stunde am kochenden Wasserbade und extrahierte die Lösung im Extraktionsapparate mit Äther. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung entfernte man die sauren Produkte. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung blieb nur eine ganz unbedeutende Menge eines neutralen Stoffes zurück, die ungenügend war für eine weitere Untersuchung. Die Sodalösung wurde angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde zur Entfernung der Essigsäure im Vakuumexsikkator über Stangenkali

stehengelassen. Den zähflüssigen Rückstand verrieb man mit wenig Wasser, wonach sich in kurzer Zeit ein mikrokrystallines Pulver abschied, das abfiltriert wurde (= 0,3 g). Beim Verdampfen der Mutterlauge wurde ein amorphes Produkt erhalten, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Das feste Produkt wurde aus Wasser oder besser aus wässrigem Aceton umkrystallisiert. Es scheidet sich in kleinen Prismen vom Smp. 192—193° ab.

3,469 mg Subst. gaben 7,35 mg CO_2 und 2,60 mg H_2O
3,494 mg Subst. gaben 7,38 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O
0,0566 g Subst. verbrauchten 7,50 cm³ 0,0811-n. Kalilauge

$C_9H_{16}O_4$	Ber. C 57,44	H 8,5%	Äquiv.-Gew.	94,1
	Gef. „ 57,79; 57,61	„ 8,39; 8,61%	„	93,4

Da vermutet wurde, dass hier die α, α, α′, α′-Tetramethylglutarsäure vorliegt, wurden zur weiteren Charakterisierung noch zwei bekannte Derivate derselben hergestellt.

Anhydrid. Es wurde in der üblichen Weise bereitet durch Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid und Eindampfen im Vakuum. Die zurückbleibende feste Masse wurde aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert, wobei sie in langen farblosen Nadeln vom Smp. 89° abgeschieden wird.

Die p-Toluidosäure wurde durch Mischen von benzolischen Lösungen des Anhydrids und der äquivalenten Menge p-Toluidin hergestellt. Beim Umlösen aus Alkohol werden bei 159—160° schmelzende Krystalle gewonnen.

Die Caryophyllen-methylestersäure und Derivate derselben.

Zu einer Lösung von 11 g Caryophyllensäure-dimethylester (Sdp. 121—122°, 12 mm) in 25 cm³ Methylalkohol fügte man in kleinen Portionen und unter gutem Umschütteln eine Lösung von 2,8 g (= 1 Mol) Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol, wobei man nach jedem frischen Alkalizusatz wartete, bis die Lösung neutral wurde. Die Dauer dieser Operation betrug etwa 12 Stunden. Die alkoholische Lösung wurde durch Erwärmen im Vakuum eingedampft, den Rückstand nahm man in Wasser auf und entzog ihm den unveränderten Ester durch Ausschütteln mit Äther. Die wässerige Lösung wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen. Durch Destillation konnte die Methylestersäure vom Sdp. 130—134° (0,4 mm) in analysenreiner Form gewonnen werden.

4,662 mg Subst. gaben 10,25 mg CO_2 und 3,315 mg H_2O
4,917 mg Subst. verbrauchten 0,237 cm³ 0,01-n. Natronlauge

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber. C 60,00	H 8,00%	Äquiv.-Gew.	200
	Gef. „ 59,97	„ 7,96%	„	207

Chlorid der Estersäure. 8 g Estersäure wurden mit 30 cm³ tiefsiedendem Petroläther und 6 g Thionylchlorid 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aufgearbeitet wurde durch

Absaugen im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur. Die Destillation des Produkts lieferte das bei 115—118° (12 mm) siedende Chlorid.

3,582 mg Subst. gaben 7,25 mg CO_2 und 2,13 mg H_2O

$C_{10}H_{15}O_3Cl$ Ber. C 54,90 H 6,92%
Gef. „ 55,20 „ 6,65%

Amid der Estersäure. Das Estersäure-chlorid wurde tropfenweise in stark abgekühltes konzentriertes Ammoniak eingetragen und lieferte so das bei 135° (0,4 mm) siedende und nur sehr langsam krystallisierende Amid.

3,799 mg Subst. gaben 8,40 mg CO_2 und 2,93 mg H_2O

$C_{10}H_{17}O_3N$ Ber. C 60,26 H 8,61%
Gef. „ 60,30 „ 8,63%

Es wurde versucht, in analoger Weise aus 2 Mol Hydrazin und 1 Mol Chlorid der Estersäure das Hydrazid herzustellen. Es wurde dabei jedoch eine bei etwa 240° (0,3 mm) siedende Verbindung erhalten, die wohl aus 1 Mol Hydrazin und 2 Mol Estersäurechlorid gebildet wurde.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

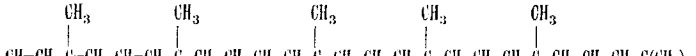
Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität und
Zürich, Lab. f. allg. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule.

Pflanzenfarbstoffe XXIX[1]).
Die symmetrische Lycopinformel. Perhydro-lycopin

von **P. Karrer, A. Helfenstein, B. Pieper** und **A. Wettstein.**

(12. II. 31.)

Die kürzlich[2]) für Lycopin aufgestellte „symmetrische" Formulierung



die aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaus des Pigmentes abgeleitet worden ist, liess sich dadurch sicher stellen, dass es uns jetzt gelang, beim Ozonabbau des Lycopins mehr als 1 Mol. Aceton, nämlich 1,6 Mol. oder 80% der Theorie, zu fassen. Dadurch ist bewiesen, dass die beiden Enden der langen Molekel gleich, d. h. im Sinne obiger Formel gebaut sind.

---

[1]) XXVIII. Mitteilung Helv. **13**, 1104 (1930).

[2]) *P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli* und *A. Wettstein*, Helv. **13**, 1084 (1930).