

Was endlich das Verhalten des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins gegen Zucker betrifft, so schließt es sich ganz dem niederen Homologen an, nur bilden sich die Hydrazone aus den reaktionsfähigen Zuckern (Galaktose usw.) langsamer. Näher untersucht wurde das Produkt aus *d*-Mannose, welches dieselben Löslichkeiten wie die Methylverbindung aufweist, und bei 183° schmilzt.

0.1086 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 751 mm).

$\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{.N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.N:C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5]_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.44.

Auch in der Zuckerreihe bringt die Anwendung des Diphenylmethan-diäthyldihydrazins an Stelle der Methylverbindung keine besonderen Vorteile mit sich.

236. Carl W. Haarmann: Über Caryophyllen. II.

(Eingegangen am 7. Mai 1910.)

Das in der ersten Abhandlung¹⁾ beschriebene primäre Oxydationsprodukt des Caryophyllens, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, erliegt im Laufe der Zeit einer Umwandlung, die wahrscheinlich durch Spuren von anorganischer Säure veranlaßt wird. Ein Teil desselben, der seit 4 Jahren in einer gut verkorkten, braunen Glasflasche aufbewahrt gewesen war, war zu einem dicken Sirup zerflossen, in welchem sich kleine Krystalle befanden, die sich bei der näheren Untersuchung als eine organische Säure erwiesen.

Der Sirup wurde durch Bicarbonat von Säure befreit, wobei sich herausstellte, daß ca. 45% von $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ in Säure übergegangen waren. Neben etwas sirupöser Säure waren hauptsächlich zwei Säuren entstanden: Die schon in der ersten Abhandlung²⁾ erwähnte Säure mit dem Schmp. 201—202° und eine Säure mit dem Schmp. 152°. Beide Säuren besitzen die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Die Säure mit dem Schmp. 152° entsteht dabei in bei weitem größerer Menge. Die Analysen und besonders die Titration dieser Säuren gaben keine besonders gut stimmenden Zahlenwerte. Es wurden daher von beiden Säuren durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure die Anhydrosäuren $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ mit den Schmp. 103° bezw. 106° dargestellt, deren Analysen und Titration gut stimmende Werte gaben.

Wahrscheinlich liegt hier eine Autoxydation vor, indem $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ durch die anorganische Säure zunächst umgelagert und dann zur Hälfte zu $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$ oxydiert, zur Hälfte zu $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ reduziert wird.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1062 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1066 [1909].

Direkt ließ sich das nicht beweisen, da der nach dem Schütteln mit Bicarbonat zurückgebliebene neutrale Sirup weder durch Destillation im Vakuum, wobei er fortwährend Wasser abspaltet, gereinigt werden, noch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Oxydiert man ihn jedoch mit Permanganat bei 0—5°, so erhält man neben den beiden Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ wieder das krystallisierte neutrale Produkt $C_{14}H_{22}O_4$ mit dem Schmp. 120°. Oxydiert man ihn bei 50° mit einem Überschuß von Permanganat, so erhält man ebenfalls das neutrale Produkt $C_{14}H_{22}O_4$, Schmp. 120°, und die Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 201—202°, aber neben dieser nicht die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 152°, die bei der Oxydation in der Kälte entsteht, sondern die in der vorigen Abhandlung¹⁾ erwähnte Säure mit dem Schmp. 162°. Die nähere Untersuchung dieser Säure ist noch nicht beendet.

Die Angabe, daß bei der direkten Oxydation von krystallisiertem $C_{14}H_{22}O_4$ mit Permanganat bei 50° die beiden Säuren mit den Schmp. 201—202° und 162° entstehen, ist falsch. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, daß dabei neben viel sirupöser Säure nur die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 171°, entsteht. Es hat sich herausgestellt, daß das damals zu dieser Oxydation verwendete $C_{14}H_{22}O_4$ längere Zeit in Chloroformlösung gestanden hatte. Dabei können leicht Spuren von Säure hineingelangt sein und die Umlagerung bewirkt haben, so daß die Säuren mit den Schmp. 201—202° und 162° aus bereits umgelagerter Substanz entstanden waren.

Werden die beiden einbasischen Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ mit den Schmp. 201—202° und 152° mit starker Salpetersäure oxydiert, so entstehen aus beiden zweibasische Säuren $C_{14}H_{20}O_5$ mit den Schmp. 225° bzw. 182°, also ohne daß Kohlenstoff fortoxydiert wird. Vielleicht geht die in der letzten Abhandlung erwähnte Gruppierung $:C(OH).CH_2.OH$ dabei durch Abspaltung von Wasser $:C:CH(OH)$, Umlagerung zum Aldehyd $:CH.CHO$ und Oxydation in die Säure $:CH.CO_2H$ über. Bei den schon etwas näher untersuchten Säuren $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°, und der daraus durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 182°, scheint das Kohlenstoffskelett sehr beständig zu sein. Beide Säuren werden durch Permanganat in der Kälte und auf dem Dampfbade kaum angegriffen. Die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 182°, wurde selbst durch 12-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure nicht verändert. Mit einem Überschuß von Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Sieden des entstandenen Phosphoroxychlorides erhitzt, wird beim Erwärmen mit Wasser die Säure $C_{14}H_{20}O_5$ zurückgebildet, ohne daß das fünfte Sauerstoffatom angegriffen wird.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1066 [1909].

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es, diese Umlagerung und Autoxydation, in zwei Phasen zerlegt, auch künstlich herbeizuführen, und zwar durch Erhitzen mit Spuren von Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit Permanganat. Da bei der Umlagerung mit Schwefelsäure ein Gas, wahrscheinlich Sauerstoff, abgespalten wird, so liegt in $C_{14}H_{22}O_4$ vielleicht ein superoxydartiger Körper vor. Bei der Oxydation entstehen zu etwa 90 % die beiden Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ mit den Schmp. 201—202° und 152°, und zwar etwa 10 % der ersteren, und etwa 80 % der letzteren Säure. Durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gehen beide Säuren in die entsprechenden zweibasischen Säuren mit den Schmp. 225° und 182° über. Der bei der künstlichen Umwandlung freiwerdende Sauerstoff wird bei der langsamen Verwandlung wahrscheinlich zur Oxydation zu den Säuren $C_{14}H_{22}O_5$ verwendet, so daß dann natürlich nur ca. 45 % dieser Säuren entstehen können.

Die Tatsache, daß bei der Autoxydation zwei Säuren entstehen, veranlaßte mich, das primäre Oxydationsprodukt $C_{14}H_{22}O_4$ auf seine Einheitlichkeit hin zu untersuchen. Krystallisiert man $C_{14}H_{22}O_4$ mehrere Male fraktioniert aus Äther um, so erhält man derbe glasglänzende Nadeln und Platten; beide besitzen den Schmp. 120° und geben beim Zusammenschmelzen keine Depression. Es stellte sich jedoch heraus, daß $C_{14}H_{22}O_4$ ganz willkürlich krystallisiert. Ein Teil, der in Platten krystallisiert war, gab bei nochmaligem Umkrystallisieren ein Gemisch von Nadeln und Platten. Diese wurden mechanisch getrennt und beide durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in den Aldehyd $C_{14}H_{20}O_4$ übergeführt. Beide Aldehyde besaßen den Schmp. 167° und gaben beim Zusammenschmelzen keine Depression. $C_{14}H_{22}O_4$ scheint also ein einheitliches Produkt zu sein. In der letzten Abhandlung war der Schmp. 156—157° für den Aldehyd angegeben. Wie einige Versuche zeigten, krystallisiert er aus konzentrierter Lösung in weißen, dünnen, langen Nadeln mit unscharfem Schmelzpunkt, während er aus verdünnten Lösungen in derben, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 167° herauskommt.

Quantitative Oxydationsversuche mit Caryophyllen zeigten, daß etwa 31 % $C_{14}H_{22}O_4$ und 11 % der daraus sekundär entstehenden Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 171°, entstehen, so daß also mindestens 42 % des Caryophyllens, das diese Abbauprodukte gibt, in dem verwendeten Caryophyllen enthalten waren.

Trennung der Säuren $C_{14}H_{22}O_5$.

Der durch Autoxydation entstandene Sirup wurde in Äther gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Bicarbonat geschüttelt. Die Bicarbonatlösung wurde durch mehrmaliges Schütteln mit Äther von neutralen Bestand-

teilen befreit, dann angesäuert und ausgoäthert. Beim Absieden des Äthers beginnen sich bald die in Äther schwerlöslichen Krystalle der Säure mit dem Schmp. 201—202° auszuschcheiden. Man läßt den Äther nicht ganz eisdampfen und filtriert nach einigem Stehen die ausgeschiedene Säure ab. Aus der eingedampften Mutterlauge scheidet sich nach längeren Stehen die Säure mit dem Schmp. 152° ab. Die Säure Schmp. 201—202° wird am besten aus Essigester, die Säure Schmp. 152° aus Acetou umkrystallisiert. Die nach dem Schütteln mit Bicarbonat zurückbleibenden neutralen Bestandteile bilden einen dicken Sirup, der, wie oben erwähnt, sich nicht weiter reinigen ließ, und im übrigen dem nachstehend beschriebenen, durch Schwefelsäure aus $C_{14}H_{22}O_4$ erhaltenen Produkt sehr ähnelt.

Umlagerung von $C_{14}H_{22}O_4$ durch Schwefelsäure.

Man löst 50 g krystallisiertes $C_{14}H_{22}O_4$ in ca. 750 ccm Äther, versetzt mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und läßt die Lösung unter häufigem Umschütteln ungefähr 3 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein trocknes Faltenfilter von etwa ungelöst gebliebener Schwefelsäure ab und siedet den Äther ab. Nach dem Absieden des Äthers bleibt ein Öl zurück, das sich unter starker Selbsterwärmung allmählich grün, mit roter Fluorescenz im auffallenden Lichte, färbt, wobei es ein farbloses Gas mit schwachem Geruch nach Ozon, also wahrscheinlich Sauerstoff, entwickelt. Wasser wird bei der Reaktion nicht abgespalten¹⁾. Das Öl ließ sich bisher nicht zur Krystallisation bringen, wird von kochender Kalilauge nicht gelöst; auch gelang es bisher nicht, durch Kochen mit freiem Hydroxylamin in methyalkoholischer Lösung ein krystallisiertes Oxim daraus zu erhalten.

Oxydation des Umlagerungsproduktes.

Man löst das so erhaltene Öl in etwas Chloroform, emulgiert durch Turbinieren mit 100 ccm Wasser und versetzt bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren auf einmal mit 1200 ccm 5-prozentiger Permanganatlösung. Die Oxydation ist in ungefähr einer halben Stunde unter Selbsterwärmung der Lösung beendet. Hierbei entstehen 5 g der Säure Schmp. 201—202° und 40 g der Säure Schmp. 152°, die in der oben beschriebenen Weise getrennt werden.

Einbasische Säure $C_{11}H_{22}O_3$, Schmp. 201—202°.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Bei lang andauerndem Kochen mit Wasser löst sie sich allmählich und krystallisiert beim Erkalten nicht wieder aus. Aus Essigester krystallisiert sie in langen, sehr voluminösen, weißen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte 42, 1064 [1909].

0.1215 g Sbst.: 0.2794 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₅. Ber. C 62.22, H 8.15.

Gef. » 62.73, » 8.25.

Titration: 0.3593 g Sbst. verbrauchten 12.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 13.3 ccm für eine einbasische Säure C₁₄H₂₂O₅.

Löst man die Säure in heißem Wasser und versetzt mit ungefähr 5 % Schwefelsäure, so krystallisieren beim Erkalten lange, weiße Nadeln, die aus Wasser unkrystallisiert, den Schmp. 102—103° besitzen.

0.1245 g Sbst.: 0.3032 g CO₂, 0.0894 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.67, H 7.94.

Gef. » 66.43, » 8.04.

Titration: 0.3907 g Sbst. verbrauchten 15.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 15.5 ccm für eine einbasische Säure C₁₄H₂₀O₄.

Die Säure löst sich in der Kälte in Bicarbonat auf.

Einbasische Säure C₁₄H₂₂O₅, Schmp. 152°.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Äther und Wasser. Aus Aceton krystallisiert sie langsam in wasserhellen, dicken, harten Krusten. Sie spaltet beim Schmelzen Wasser ab, und geht dabei in die Säure C₁₄H₂₀O₄, Schmp. 106°, über.

0.1907 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.144 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.3799 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₅. Ber. C 62.22, H 8.15.

Gef. » 62.01, 62.84, » 8.45, 8.44.

Titration: 0.3490 g Sbst. verbrauchten 11.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 12.9 ccm. — 0.5029 g Sbst. verbrauchten 16.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 18.6 ccm für eine einbasische Säure C₁₄H₂₂O₅.

Die aus C₁₄H₂₂O₅ durch Überschmelzen oder Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Säure C₁₄H₂₀O₄ schmilzt, aus Wasser oder Benzin unkrystallisiert, bei 106° und siedet unter 18 mm Druck bei 220°. Mit der Säure C₁₄H₂₀O₄, Schmp. 102—103°, zusammengeschmolzen, ergab sich der Schmp. 74—78°.

0.1477 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.67, H 7.94.

Gef. » 66.97, » 8.05.

Titration: 0.2038 g Sbst. verbrauchten 8.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 8.1 ccm für eine einbasische Säure C₁₄H₂₀O₄.

Zweibasische Säure C₁₄H₂₀O₅, Schmp. 225°.

Man löst 5 g feingepulverte Säure C₁₄H₂₂O₅, Schmp. 201—202°, in 10 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.480 und läßt die Lösung

12 Stunden unter Kühlung mit Wasser stehen. Es hat sich nach dieser Zeit ein Öl ausgeschieden, das bei gelindem Erwärmen wieder in Lösung geht. Man erwärmt auf dem Dampfbade langsam bis 50°, hält diese Temperatur unter häufigem Schütteln solange ein, bis die Hauptmenge der nitrosen Gase entwichen ist und versetzt mit heißem Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure $C_{14}H_{20}O_5$ aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie harte, glänzende Krystalle mit dem Schmp. 225°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1708 g Sbst.: 0.3915 g CO_2 , 0.1135 g H_2O .

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 62.69, H 7.46.

Gef. » 62.52, » 7.44.

Titration: 0.3452 g Sbst. verbrauchten 25.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 25.7 ccm für eine zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$.

Zweibasische Säure $C_{11}H_{20}O_5$, Schmp. 182°.

Die in derselben Weise, wie oben beschrieben, aus der Säure $C_{14}H_{22}O_5$, Schmp. 152°, durch Salpetersäure erhaltene Säure $C_{14}H_{20}O_5$ wird am besten gereinigt, indem man die mit Wasser versetzte Oxydationsflüssigkeit ausäthert, den Äther absiedet und das zurückbleibende Öl in etwas Chloroform löst. Die Säure krystallisiert dann nach einiger Zeit in derben Krystallkrusten aus. Aus Wasser, in welchem sie etwas leichter löslich ist, als die Säure $C_{14}H_{20}O_5$, Schmp. 225°, krystallisiert sie in konzentrisch gruppierten weißen, weichen Nadeln mit dem Schmp. 182°. Die Ausbeute ist ebenfalls nahezu quantitativ.

0.1271 g Sbst.: 0.2914 g CO_2 , 0.0825 g H_2O .

$C_{14}H_{20}O_5$. Ber. C 62.69, H 7.46.

Gef. » 62.54, » 7.26.

Titration: 0.5616 g Sbst. verbrauchten 41.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge. Ber. 41.9 ccm für eine zweibasische Säure $C_{14}H_{20}O_5$.

Holzminden, 5. Mai 1910. Laboratorium von Haarmann und Reimer.