

488. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Zur Konstitutionsaufklärung der aktiven Caryophyllene; Abbau der aktiven Caryophyllene zu monocyclischen Derivaten.)

(Eingegangen am 6. Dezember 1911.)

Bisher ist es nur bei einer Sesquiterpen-Reihe möglich gewesen, Einblick in die Konstitution zu erhalten, nämlich bei der Santalol- und Santalen-Reihe, deren Natur F. W. Semmler¹⁾ aufgeklärt hat. Es ist uns nunmehr gelungen, auch die Konstitutionsformel für das Caryophyllen in den hauptsächlichsten Umrissen klarzulegen. Aus den Untersuchungen von E. Deußen²⁾ geht mit Sicherheit hervor, daß im Caryophyllen ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen vorliegt. Trotz sehr umfangreicher Arbeiten von C. W. Haarmann³⁾ und E. Deußen⁴⁾ ist es bisher nicht gelungen, über den Aufbau des Caryophyllenmoleküls einen sicheren Anhalt zu gewinnen. Deußen vertritt die Ansicht, daß Caryophyllen ein Naphthalin-Derivat vorstellt; wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen und verweisen diesbezüglich auf die Schrift: F. W. Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, Breslau 1910«.

Da zweifellos ein Gemenge von hauptsächlich zwei Caryophyllenen vorliegt, deren Trennung durch Destillation nicht möglich erscheint, so gestaltete sich die Untersuchung schwieriger, indem bei sämtlichen Abbauprodukten im Auge zu behalten war, daß das eine bald zu diesem, bald zu jenem Caryophyllen gehörig sein mußte. Die größte Gefahr bei der Erforschung des Caryophyllens liegt in der äußerst leichten Invertierbarkeit dieses Körpers. So halten wir z. B. das sowohl von Deußen als auch von Haarmann erhaltene Oxydationsprodukt $C_{14}H_{22}O_4$ und dessen Abkömmlinge nicht mehr für ein Produkt des ursprünglichen Caryophyllen-Kerns, sondern glauben, daß es sich vielleicht vom tricyclischen Isocaryophyllen ableitet.

Nach den bisherigen Erfahrungen versprach die Oxydation mit Ozon Aussicht, einen Einblick in das ursprüngliche Caryophyllen-Skelett zu gewähren. Versuche in dieser Richtung liegen von Haarmann⁵⁾ vor, lieferten jedoch kein greifbares Resultat. Ausgedehnte jahrelange Experimente setzen uns in den Stand, durch schrittweise Aboxydation zu wohldefinierten Derivaten zu gelangen, welche hauptsächlich zwei Caryophyllenen zukommen. Wie aus dem folgenden

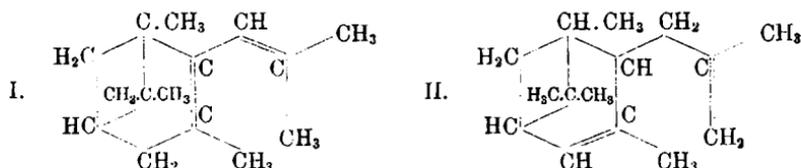
¹⁾ B. 43, 1893 [1910]. ²⁾ A. 356, 1; 359, 245; 374, 111.

³⁾ B. 42, 1062 [1909]; 43, 1505 [1910]. ⁴⁾ B. 42, 376, 680 [1909].

⁵⁾ loc. cit.

experimentellen Teil hervorgeht, entstehen bei der Oxydation mittels Ozon und nachfolgender Zersetzung des Ozonides zwei Reihen von Verbindungen, nämlich saure und neutrale. An Säuren wurden folgende erhalten: 1. $C_8H_{14}O_2$, 2. $C_{11}H_{18}O_3$, 3. $C_{14}H_{22}O_4$. Allen diesen Säuren liegt anscheinend derselbe Trimethyl-tetramethylen-Ring zugrunde. An indifferenten Verbindungen wurden gewonnen: 1. Ein Keton $C_{10}H_{18}O$, 2. wahrscheinlich ein Ketoaldehyd $C_{11}H_{18}O_2$, 3. ein Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ und endlich 4. ein Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$. Man erhält also eine recht mannigfaltige Anzahl von Verbindungen. Erst eine eingehende Untersuchung hat uns in den Stand gesetzt, diese Verbindungen in gegenseitige Beziehungen zu bringen.

Wir schlagen vor, folgende zwei Formelbilder für die beiden hauptsächlich aktiven Caryophyllene zugrunde zu legen, wobei wir hinzufügen, daß diese Formelbilder zunächst nur das Verständnis der gewaltigen Anzahl von Derivaten ermitteln sollen:



Durch die Einwirkung von verdünnten Säuren usw. können aus Körpern, denen derartige Formeln zukommen, mit der größten Leichtigkeit Modifikationen entstehen, die auch zweifellos vorhanden sein dürften; die Hauptsache ist und bleibt, daß alle Produkte auf ein und denselben Kern zurückzuführen sind, der mit großer Wahrscheinlichkeit als ein aus wenig Gliedern bestehender Ring — wir neigen einem substituierten Tetramethylen-Ring zu — angesprochen werden muß.

Von den erwähnten Abbauprodukten stehen einerseits das Keton $C_{10}H_{18}O$ und die Säure $C_{11}H_{18}O_3$, andererseits der Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$ und die Diketosaure $C_{14}H_{22}O_4$ in genetischem Zusammenhange, während die Säure $C_8H_{14}O_2$ und das Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, welche in geringerer Menge entstehen, scheinbar allein stehen, aber ebenfalls dieselben Derivate des obigen Ringes liefern.

Schon hieraus geht hervor, daß diese zwei großen Gruppen von Abbauprodukten, die bei der Zersetzung des Ozonides entstehen, auch zwei verschiedenen Caryophyllenen entsprechen, welche schon ursprünglich im Roh-caryophyllen enthalten sind. Das eine Caryophyllen, dem eine Terpinolen-Form zukommt, soll als Terp. Caryophyllen (I) bezeichnet werden, das andere Caryophyllen, das eine dem Limonen analoge Doppelbindung in der Seitenkette enthält, möge als

Lim. Caryophyllen (II) bezeichnet werden. Diese Bezeichnung soll es einstweilen noch offen lassen, welche von diesen Caryophyllenen der Nomenklatur von Deußen entsprechen; an anderer Stelle soll auf die einzelnen Beziehungen dieser verschiedenen Caryophyllene Rücksicht genommen werden.

Allen genannten Derivaten, sowohl den Säuren als auch den indifferenten Produkten, scheint, wie bereits oben angedeutet, nach unseren Untersuchungen ein und dasselbe Ringsystem, der nämliche Kern, zugrunde zu liegen. In den verschiedenen Caryophyllenen können wir a priori einen Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylen-Ring als vorliegend annehmen. Unterziehen wir jedoch die physikalischen Konstanten der Dicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, die als Caryophyllensäure bezeichnet werden soll, und welche das Endprodukt der Oxydation der meisten dieser Verbindungen vorstellt, ferner jene ihres Dimethylesters, sowie die Daten des Methylketons einer kritischen Beleuchtung, so scheidet der Hexa- und Pentamethylen-Ring aus der Diskussion aus, da entsprechende Verbindungen aus der Menthan-, Campher- resp. Fenchon-Reihe bekannt sind und die physikalischen Daten aller dieser Ringe nicht mit der Caryophyllensäure übereinstimmen. Es bleibt nur die Möglichkeit des Vorliegens eines Tri- oder Tetramethylen-Ringes übrig. Gegen ersteren spricht die außerordentliche Beständigkeit der Caryophyllensäure gegen Salpetersäure, da sonst eine Isopropylgruppe angenommen werden müßte, die gegen konzentrierte Salpetersäure nicht so widerstandsfähig wäre.

Aus diesem Grunde erscheint es uns als höchst wahrscheinlich, daß im Caryophyllen ein mehrfach methylierter Tetramethylen-Ring vorliegt, wofür die große Ähnlichkeit der Caryophyllen-Derivate mit denen des Pinens spricht. Wir stellen die Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, und ihre Derivate der von uns erhaltenen Caryophyllensäure und ihren Abkömmlingen gegenüber. Die Monoketo-carbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3$, zeigt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit der Pinonsäure.

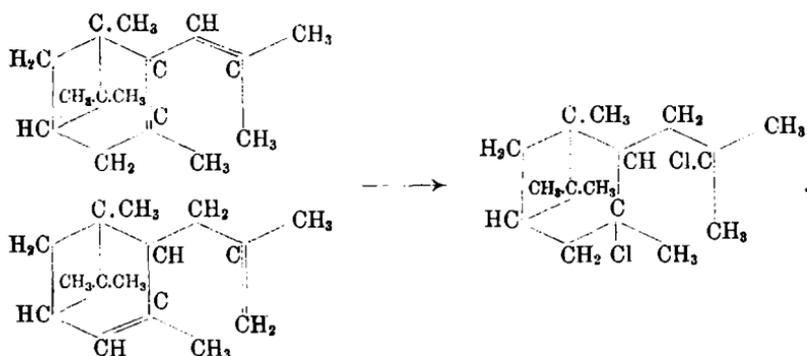
Andererseits aber ergeben sich zweifellos nicht unbedeutende Verschiedenheiten; die größte besteht darin, daß Pinonsäure mit alkalischer Bromlösung glatt Pinsäure liefert, während dagegen von unserer Säure $C_{11}H_{18}O_3$ zwei Kohlenstoffatome aboxydiert werden. Außerdem ergeben einzelne Derivate des Caryophyllens bei der Oxydation mit Salpetersäure Dimethyl-bernsteinsäure, die bisher bei der Oxydation von Pinen nicht beobachtet wurde.

Diese Unterschiede erklären sich, wenn man annimmt, daß sich der Tetramethylen-Ring des Caryophyllens von dem des Pinens durch eine dreifache Substituierung durch Methylgruppen unterscheidet,

während Pinen nur zwei Methylgruppen aufweist. Wir stehen nicht an, im Caryophyllen einen dreifach methylierten Tetramethylen-Ring anzunehmen, wollen uns aber einstweilen über die Stellung der einen Methylgruppe noch nicht aussprechen.

Der Unterschied zwischen den beiden Caryophyllenen kann einerseits in der Lage der Doppelbindung im Kern, andererseits jener in der Seitenkette beruhen. Diesen beiden Caryophyllenen entsprechen die oben erwähnten zwei Hauptgruppen von Abbauprodukten.

Aus den obenstehenden Formeln würden sich aber auch die Unterschiede des aus dem festen Dichlorhydrat regenerierten Caryophyllens von dem natürlichen zwanglos ergeben. Da ersteres rechts dreht, so ist es sehr leicht möglich, daß die Doppelbindung im Kern nach zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen hin Salzsäure abspaltet, da an zwei im Kern benachbarten Kohlenstoffatomen abspaltbarer Wasserstoff verfügbar ist. Wahrscheinlich entsteht ein Gemenge beider möglicher künstlicher Caryophyllene, die aber immer dasselbe feste Chlorhydrat liefern, wie aus folgenden Formeln ohne weiteres ersichtlich ist:



Erwähnt sei hier auch, daß wir aus dem Deußenschen Caryophyllen, entstanden durch Zersetzung der Caryophyllen-Nitrosit-Mutterlaugen mittels Wasserdampf, das normale Dihydrochlorid vom Schmp. 69° erhalten haben, das seinerseits durch die von uns angegebene Behandlung¹⁾ mit methylalkoholischer Kalilauge dasselbe rechtsdrehende regenerierte Caryophyllen liefert.

Experimenteller Teil.

Caryophyllen-ozonid.

Käufliches Caryophyllen von Heine & Co. wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln verdünnt ozonisiert. Chloroform, Chloräthyl und Eisessig haben sich als die geeignetsten Solvenzien erwiesen. Das

¹⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3451 [1910].

Ozon wurde von einem Siemens & Halskeschen Ozonapparat entwickelt und das Ozon-Sauerstoff-Gemisch nur solange durch das Caryophyllen geleitet, bis eine herausgenommene Probe mit Brom nicht mehr reagierte, d. h. die braune Färbung stehen blieb. Für eine Portion von 20 g Caryophyllen war meistens eine Dauer von 7—9 Stdn. erforderlich. Das Caryophyllen-ozonid, das in schönster Form erhalten wird, wenn man in Chloräthyl ozonisiert und das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 20° verdunstet, stellt ein weißes, amorphes, staubiges Pulver dar. Es zeigt die typischen Merkmale der Ozonide, setzt Jod aus Jodkalium in Freiheit, verpufft auf dem Platinblech usw. Es ist in Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther und Benzol sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Petroläther. Durch Holzgeist, Äthylalkohol oder Äther läßt es sich in einen weitaus größeren Teil löslichen Ozonides und in einen kleineren Teil unlöslichen Ozonides trennen. Das lösliche Ozonid entspricht der Formel $C_{13}H_{24}O_6$, stellt also ein normales Ozonid dar:

0.1255 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0947 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_6$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.63, » 8.38.

Die Analysen des unlöslichen Ozonides, die nur unter großen Schwierigkeiten vorgenommen werden konnten, da es sehr heftig verpufft, sprechen, ohne volle Sicherheit zu gewähren, für ein Additionsprodukt von 7 oder 8 Atomen Sauerstoff.

Versuche, das Ozonid mit Wasser zu verkochen, mit Alkohol und Zinkstaub oder mittels feuchtem Äther und Aluminiumamalgam zu zersetzen, erwiesen sich als für unsere Zwecke nicht geeignet. Es wurde daher das Ozonid nicht isoliert, sondern auf folgende Art verfahren: Je 20 g Caryophyllen wurden in 80 g Eisessig gelöst (ist derselbe nicht 100-prozentig, so bleibt ein Teil ungelöst, was jedoch nichts schadet) und bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Zwei solcher Proben wurden vereint mit soviel Eisessig verdünnt, daß im ganzen die 12-fache Menge von angewandtem Caryophyllen, also für 40 g Caryophyllen 480 g Eisessig, zur Verdünnung genommen wurden. Erhitzt man diese Lösung auf 95°, so beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, gleichzeitig wird durch die Zersetzung des Ozonides soviel Wärme entbunden, daß die Temperatur von selbst auf 114—115° steigt. Es entweichen Ströme von Kohlensäure und Formaldehyd. Man hält die sich allmählich schwach braun färbende Eisessiglösung 40 Minuten lang auf etwa 110° und verarbeitet sie nach dem Erkalten.

Die Eisessiglösung, welche die Spaltungsprodukte des Ozonids enthält, wird so lange mit Wasser verdünnt, bis keine weitere Zunahme der Trübung wahrnehmbar ist, und hierauf ausgeäthert, der

Äther einmal mit Wasser gewaschen und dann mit Sodalösung so lange geschüttelt, bis keine Säure mehr im Äther ist. Durch vorsichtiges Ansäuern der Sodalösung mit 50-proz. Schwefelsäure und Ausäthern erhält man die sauren Spaltungsprodukte (A) der Ozonisierung, während die indifferenten (B) im durch Soda von Säure befreiten Äther gelöst sind.

A. Die sauren Spaltungsprodukte. Nach dem Eindampfen des Äthers hinterbleiben die sauren Spaltungsprodukte mit Essigsäure gemischt; diese wird im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur vorweggenommen und hierauf das Säuregemisch destilliert. Es geht bei 10 mm Druck zwischen 120 und 250° unter ganz schwacher Zersetzung über. Aus 1 kg Caryophyllen erhielten wir 371 g Rohsäuregemisch¹⁾.

Das Rohsäuregemisch wird zur Entfernung von bei der Destillation entstandenen indifferenten Produkten nochmals an Soda gebracht und nach der abermaligen Isolierung fraktioniert. Es wurden folgende Hauptfraktionen aufgefangen:

1. Sdp₁₄. = bis 212°, 2. Sdp₁₄. = 212—225°,
3. Sdp₁₄. = 225—245°;

jede dieser Fraktionen wurde nochmals vorsichtig fraktioniert und endlich folgende Hauptfraktionen erhalten:

1. Sdp₁₄. = 120—180°, 21 g, 2. Sdp₁₄. = 180—192° (187—189°), 110 g,
3. Sdp₁₄. = 225—235° (229—231°), 170 g.

Im Fraktionierkolben hinterblieb etwas Harz.

Fraktion 2 stellt eine Ketocarbonsäure, C₁₁H₁₈O₃, dar; Fraktion 3 eine Diketocarbonsäure, C₁₄H₂₂O₄. Aus der ersten Fraktion wurde durch mehrmaliges Fraktionieren die Säure C₉H₁₄O₂ erhalten.

Ketocarbonsäure, C₁₁H₁₈O₃.

Die Säure C₁₁H₁₈O₃ stellt ein recht bewegliches, schwach gelbgrün gefärbtes Öl von folgenden Eigenschaften dar:

$$\text{Sdp}_{11.5} = 183\text{—}187^\circ, d_{20} = 1.040, \alpha_D^{20} = +44^\circ, n_D^{20} = 1.4677.$$

C₁₁H₁₈O₃ (Ketosäure). Ber. Mol.-Ref. 52.70. Gef. 52.92.

0.1107 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

¹⁾ Es muß hervorgehoben werden, daß die Destillation der sauren Produkte nur in kleinen Mengen (höchstens aus 2 Portionen zu je 20 g Caryophyllen) vorgenommen werden darf, da sonst teilweise Zersetzung der hochsiedenden Produkte, erkenntlich an bedeutender Abnahme der Drehung, eintritt.

$C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 66.63, H 9.15.

Gef. » 66.12, 66.39, » 9.09, 9.28.

0.3043 g Säure verbrauchten 15.30 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH-Lauge. Ber. 15.30 ccm.

Das Silbersalz, welches durch Versetzen einer genau neutralisierten Säurelösung mit Silbernitrat entsteht, ist rein weiß und bräunt sich im reinen Zustande nur ganz langsam. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Benzol dagegen unter Aufquellung löslich.

0.1201 g Rohsubst.: 0.0421 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_3Ag$. Ber. Ag 34.57. Gef. Ag 35.05.

Methylester. Beim Versetzen des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht der Methylester der Säure, der von unveränderter Säure oder saurem Ester durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda befreit wurde.

$Sdp_{15.5} = 139 - 142^\circ$, $d_{20} = 0.9913$, $n_D^{20} = 1.4527$, $\alpha_D^{20} = +42^\circ$.

$C_{13}H_{20}O_3$. Ber. Mol.-Ref. 57.29. Gef. 57.47.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch.

0.1142 g Subst.: 0.2835 g CO_2 , 0.1001 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_3$. Ber. C 67.86, H 9.50.

Gef. » 67.70, » 9.81.

Semicarbazon. 3 g Säure, in Alkohol gelöst, wurden mit 6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 4.5 g Natriumacetat versetzt. Nach etwa einer Stunde fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, die sich im Laufe eines Tages noch vermehrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet schöne, farblose, deutlich vierseitige Prismen, die ohne Zersetzung bei 183°) scharf schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Holzgeist und Alkohol, leicht in diesen heißen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Ather.

I. (einmal umkrystallisiert) 0.1043 g Subst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0787 g H_2O .
— 0.1415 g Subst.: 19.20 ccm N (12° , 764 mm).

II. (zweimal umkrystallisiert) 0.1068 g Subst.: 0.2219 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .
— 0.1338 g Subst.: 18.80 ccm N (19° , 750 mm).

$C_{13}H_{21}O_3N_3$.

Ber. C 56.43, H 8.29, N 16.36.

Gef. » I. 56.09, II. 56.67, » I. 8.44, II. 8.38, » I. 16.34, II. 15.99.

Oxydation der Säure $C_{11}H_{18}O_3$ mit Salpetersäure.

Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ (Caryophyllensäure).

Je 10 g reine Ketosäure wurden mit 120 ccm 27-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Bei ungefähr 90° beginnt

) Deußen erhielt bei der Oxydation des Caryophyllens mit $KMnO_4$ eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, die ein Semicarbazon vom Schmp. 186° lieferte; ein weiterer Vergleich dieser Säuren muß vorbehalten bleiben.

unter Entweichen nitroser Gase eine äußerst lebhaftere Reaktion, und das bisher unlösliche Öl geht allmählich in Lösung; die Reaktion ist nach 6 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen wird die Salpetersäurelösung unter Eiskühlung vorsichtig genau neutralisiert und die Säure in Form ihres weißen, körnigen Silbersalzes isoliert, das abgenutzt und auf Tonplatten getrocknet wurde. Das Silbersalz wurde entweder a) direkt auf freie Säure oder b) auf Methylester verarbeitet.

a) Zur Gewinnung der freien Säure wurde das fein gepulverte Silbersalz in absolutem Äther suspendiert und unter Kühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Silbersulfids wurde der größte Teil des Äthers verdampft und die ätherische Lösung zur Entfernung immer vorhandener Spuren von Salpetersäure (herrührend von mitgerissenem Silbernitrat) mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach gefärbtes Öl, welches fraktioniert wurde.

Vorlauf $Sdp_{14} = 100-215^{\circ}$, 2 g. Hauptfraktion $Sdp_{13} = 215-227^{\circ}$, $4\frac{1}{2}$ g.

Der Vorlauf erstarrte zum größten Teil zu Krystallen, welche auf Tonteller gestrichen und aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 132° zeigten.

Mehrere Hauptfraktionen wurden vereint und nach dem Abtrennen von wenigen Tropfen Vorlauf folgende reinste Säure-Fraktion erhalten: $Sdp_{13} = 222-225^{\circ}$; Ausbeute 48%. Die Säure, welche zu einem unbeweglichen, fast farblosen, zähen Sirup erstarrte, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Diesbezügliche Versuche, welche sowohl von uns, als auch von der Firma Schimmel & Co. in freundlicher Weise unternommen wurden, scheiterten: die Säure wurde zunächst 90 Stunden lang einer Temperatur von -15° ausgesetzt; als dies nichts half, wurde die Säure auf -80° mehrere Stunden lang abgekühlt, dann in einem Dewarschen Gefäß sich ganz langsam erwärmen gelassen, aber auch hierdurch wurde sie nicht zum Krystallisieren veranlaßt.

Dieser Sirup stellt eine Dicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, Caryophyllensäure, dar, sie besitzt folgende Eigenschaften:

$Sdp_9 = 215-218^{\circ}$, $Sdp_{12} = 222-225^{\circ}$ (Thermometer im Dampf).

0.1185 g Subst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0838 g H_2O .

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. » 58.39, » 7.91.

Sie ist in Wasser nicht unbedeutend löslich und gibt ein unlösliches, rein weißes, körniges Silbersalz, sowie ein hellblau gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Ihrem Alkaliverbrauch nach ist sie eine zweibasische Säure.

0.3116 g Subst. verbrauchten 33.35 ccm $\frac{N}{10}$ -NaOH-Lauge.
 $C_7H_{12}(COOH)_2$. Ber. 33.50 ccm.

Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit der Caryophyllensäure selbst gegen ganz hochprozentige Salpetersäure, durch die sie sogar nach 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und im Rohr keine Veränderungen erleidet. Auch Chromsäure greift sie nicht an.

Dimethylester der Caryophyllensäure. Der über das Silbersalz in gewohnter Weise dargestellte Dimethylester zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp_{11} . = 127—131°, d_{20} = 1.0456, n_D^{20} = 1.4462, α_D^{20} = + 44°.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. Mol.-Ref. 54.57. Gef. 54.66.

I. 0.1469 g Subst. (Rohfraktion): 0.3290 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .

I. Gef. C 61.08, H 8.33.

II. 0.1488 g Subst. (nochmals fraktioniert): 0.3362 g CO_2 , 0.1128 g H_2O .

II. Gef. C 61.62, H 8.38.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. » 61.64, » 8.47.

Da die beschriebene Caryophyllensäure große Ähnlichkeit mit Pinsäure aufwies, verglichen wir diese und ihren Ester mit unserer Säure und deren Ester.

Aktive krystallisierte *d*-Pinsäure (Schimmel & Co.) destilliert $Sdp_{17.5}$. = 221—225° und begann nach 24 Stunden zu erstarren. Der Ester der aktiven rechtsdrehenden Pinsäure besitzt folgende Daten:

Sdp_9 . = 128—130°, d_{20} = 1.0548, n_D^{20} = 1.4487, α_D^{20} = + 9°.

Jener der inaktiven Pinsäure:

$Sdp_{17.5}$. = 134—138°, d_{20} = 1.053, n_D^{20} = 1.4490.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. Mol.-Ref. 54.57. Gef. 54.54.

Während die Caryophyllensäure und ihr Ester also sowohl in ihrem Siedepunkt, ihrer Dichte und ihrer Beständigkeit gegen heiße Salpetersäure große Ähnlichkeit mit Pinsäure aufweisen, ergibt sich in dem Umstande, daß die aus Caryophyllen gewonnene Dicarbonsäure ein Anhydrid gibt, während weder aktive noch inaktive Pinsäure eines zu geben imstande sind, ein bedeutsamer Unterschied.

Anhydrid der Caryophyllensäure, $C_9H_{12}O_3$. 3.5 g Caryophyllensäure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat $1\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten in Äther gelöst, dieser mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur das Essigsäureanhydrid verjagt. Es hinterließ ein Öl, das in der Hauptmenge zwischen 152—158° unter 10 mm Druck sott; es besitzt:

d_{20} = 1.1399, n_D^{20} = 1.4755, α_D^{20} = - 28°.

$C_9H_{12}O_3$. Ber. Mol.-Ref. 41.39. Gef. 41.78.

Es stellt eine schwach gelbliche, recht leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

I. 0.1172 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — II. 0.1458 g Sbst.: 0.3411 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.25, H 7.19.

Gef. » I. 63.76, II. 63.82, » I. 7.02, II. 6.96.

b) Verarbeitet man das bei der Oxydation der Säure C₁₁H₁₈O₃ mit Salpetersäure erhaltene Silbersalz nicht direkt auf freie Säure, sondern stellt durch Einwirkung von Jodmethyl den Dimethylester dar, so erhält man durch Fraktionieren folgende Anteile aus 26 g Säure:

1. Fraktion: Sdp₁₈. 95—125°, 3 g. 2. Fraktion: Sdp₁₈. 125—150°, 10 g.
3. Fraktion: Sdp₁₈. 150—225°, 3 1/2 g.

Durch wiederholtes systematisches Durchfraktionieren mittels des Wurtz-Claissen-Kolbens¹⁾ erhielten wir folgende 2 Hauptfraktionen:

I. Sdp₁₇. = 95—100°, d₂₀ = 1.068, n_D = 1.4276, α_D = + 4°, 2.9 g.

II. Sdp₁₇. = 131—135°, 10.4 g.

Die erste Fraktion wurde analysiert.

0.2173 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.11.

Gef. » 54.72, » 7.88.

Diese Fraktion stellt also, wenn auch nicht ganz rein, den Ester der Dimethyl-bernsteinsäure dar, für den wir, von reiner Dimethyl-bernsteinsäure (Schuchardt) ausgehend, folgende Daten fanden:

Sdp₁₇. = 91—92°, n_D = 1.4234, d₂₁ = 1.050.

C₈H₁₄O₄. Ber. Mol.-Ref. 42.66. Gef. 42.45.

Beim Verseifen der analysierten Fraktion hinterblieben mit etwas Öl behaftete Krystalle, die, auf Tonteller gestrichen und aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 132° besaßen, das ist der Schmelzpunkt der reinen Dimethyl-bernsteinsäure. Eine kombinierte Schmelzpunktsbestimmung ergab keinerlei Depression. Die Analyse der Krystalle bestätigte den Befund:

0.0849 g Sbst.: 0.1531 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.28, H 6.90.

Gef. » 49.18, » 6.68.

Die zweite Fraktion stimmte im Siedepunkt, in den physikalischen Daten und der Analyse nach mit dem vorstehend beschriebenen Dimethylester der Caryophyllensäure, C₉H₁₄O₄, überein, die auch nach dem Verseifen des Esters resultierte.

Ähnliche Resultate wie die Oxydation mit Salpetersäure liefert auch die Oxydation mit alkalischer Brom-Lösung, wengleich diese

¹⁾ R. Willstätter, E. W. Mayer und E. Hüni, A. 378, 149.

auch nicht so durchsichtig verläuft, wie die Oxydation mit Salpetersäure. Wir oxydierten nach der Vorschrift von v. Baeyer¹⁾ die Ketsäure mittels alkalischer Bromlösung. Es trat stets sofort starke Ausscheidung von Bromoform neben Tetrabromkohlenstoff ein. Überschüssiges Brom wurde mittels Natriumbisulfit zerstört, die wäßrige, alkalisch gemachte Lösung etwas konzentriert, die beim Versetzen mit 50% Schwefelsäure sich ausscheidende ölige Säure in Äther aufgenommen und das entstehende saure Gemisch sogleich über das Silbersalz in das Methylester-Gemisch verwandelt. Wir erhielten neben Dimethyl-bernsteinsäureester eine Esterfraktion, die ihren Daten und ihrer Analyse nach mit dem Dimethylester der Caryophyllensäure identisch war. Daneben tritt noch in unbedeutender Menge ein hochsiedender Ester auf, dessen Natur einstweilen noch nicht genügend aufgeklärt erscheint. Auch mit Permanganat liefert die Ketsäure die Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$.

5 g Ketsäure wurden neutralisiert und mit 5 Mol. $KMnO_4$ (13.7 g) in 500 g Wasser gelöst, versetzt. Anfangs verschwand die Farbe schnell, blieb aber dann noch 36 Stunden stehen. Sie verschwand ziemlich rasch nach Zufügen von 2 g Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Manganschlamm filtriert, und die wäßrige Lösung stark eingeeengt; nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwer beweglicher Sirup. Zur Reindarstellung der Säure bzw. deren Ester wurde mittels Kupferacetat das schön krystallisierende Kupfersalz ausgeschieden und aus diesem durch Ansäuern die Säure gewonnen, deren Ester folgende Eigenschaften besitzt.

$Sd_{D_{15}} = 124-128^\circ$, $d_{20} = 1.040$, $n_D = 1.4457$, $\alpha_D = + 42^\circ$.

0.1171 g Subst.: 0.2645 g CO_2 , 0.0903 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.64, H 8.47.

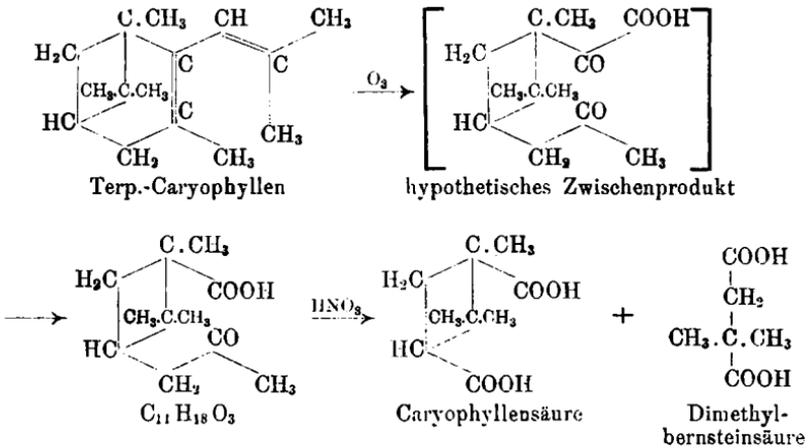
Gef. » 61.60, » 8.63.

Er erweist sich also als identisch mit dem Dimethylester der beschriebenen Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, der Caryophyllensäure.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich also, daß die Ketsäure sowohl mit Salpetersäure als auch mit Permanganat und mit alkalischer Bromlösung hauptsächlich dieselben Abbauprodukte, das ist in erster Linie die Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, Caryophyllensäure, neben Dimethyl-bernsteinsäure liefert. Die Oxydation mit alkalischer Brom-Lösung verläuft allerdings am wenigsten glatt, durch die eigentümliche Stellung der Keto- und Carboxyl-Gruppe wird nämlich das Molekül in einer Weise gelockert, daß nicht, wie etwa bei Pinonsäure, glatte Oxydation zu der um einen Kohlenstoff ärmeren Pinsäure erfolgt, sondern daß 2 Kohlenstoffatome aboxydiert

¹⁾ B. 29, 25 [1896].

werden. Trotzdem liegt kein Zweifel vor, daß es sich bei unserer Säure um eine Methylketo-carbonsäure handelt. Die Bildung der Ketocarbonsäure aus dem Ozonid und ihr weiterer Abbau stellt sich etwa folgendermaßen dar:



Es erscheint uns als sicher, daß die Ketocarbonsäure also nicht ein primäres Spaltungsprodukt der Ozonisierung ist, sondern durch Abspaltung von Kohlenoxyd sekundär aus dem hypothetischen primären Spaltungsprodukt hervorgegangen ist.

Diketocarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

Als zweites saures Hauptprodukt der Ozonid-Spaltung tritt die Diketocarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ auf. Sie bildet ein zähflüssiges gelbes Öl vom $\text{Sdp}_{11.5} = 229-232^\circ$, $d_{20} = 1.0830$, $n_D^{20} = 1.4804$, $\alpha_D^{20} = +41^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (Diketocarbonsäure). Ber. Mol.-Ref. 66.72. Gef. 66.53.

0.1347 g Subst.: 0.3274 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 69.09, H 8.80.

Gef. » 66.29, » 8.81.

0.4400 g Säure verbrauchten 18.40 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH-Lauge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (einbasisch). Ber. $\frac{1}{10}$ -NaOH-Lauge 18.53 ccm.

Das Silbersalz der Säure ist löslich in Benzol; es beginnt sich bei 130° zu bräunen und schmilzt bei ca. 145° .

Methylester. Er entsteht durch Behandlung des Silbersalzes der Säure auf bekannte Weise mittels Jodmethyl:

$\text{Sdp}_{12} = 184-188^\circ$, $d_{20} = 1.047$, $\alpha_D^{20} = +38^\circ$, $n_D = 1.4680$,

und stellt eine fast farblose, angenehm nach Thymian riechende, mäßig bewegliche Flüssigkeit dar.

I. 0.1007 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — II. 0.1520 g Sbst.: 0.3721 g CO₂, 0.1240 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₄. Ber. C 67.12, H 9.01.

Gef. » I. 66.73, II. 66.77, » I. 9.31, II. 9.13.

Reaktionsprodukt mit Semicarbazid. 2 g Säure mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt, ergaben nach 24 Stunden keine Ausscheidung. Diese erfolgt, wenn man die klare Lösung auf Eis gießt. Das Rohprodukt schmilzt bei 85°. Es wurde in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und mittels Petroläther gefällt, worauf es flockig ausfiel. Zur nochmaligen Reinigung lösten wir es in Holzgeist und fällten es mittels Äther. Das Produkt sintert bei 96° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei etwa 120°. Es ist recht löslich in kaltem Alkohol, Holzgeist und Aceton, löslich in Essigäther, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.

Oxydation der Diketocarbonsäure mit Salpetersäure.

15 g Säure C₁₄H₂₂O₄ wurden mit 150 ccm Salpetersäure (2 Tle. konzentrierte, 1 Tl. 30-prozentige) 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter lebhaftester Reaktion die Säure allmählich in Lösung ging. Die Salpetersäure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Verdünnen mit Wasser entfernt. Es hinterblieb ein gelblich gefärbtes, zähes Öl, das von Krystallen durchsetzt war. Beim Aufnehmen in Äther hinterblieben 1.1 g Krystalle a), die mit Äther nachgewaschen wurden. Die ätherische Lösung des Öls wurde verdampft und das Öl destilliert.

I. Fraktion: Sdp₁₇. = 120–200°, 2 g. Diese Fraktion erstarrte im Eischrank fast vollkommen (b).

II. Fraktion: Sdp₁₅. = 200–250°, 6 g (c).

Die Krystalle a) zeigten den Schmelzpunkt von 181°; sie wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 182° unter Wasserabspaltung. Die Krystalle sind in Benzol und Äther schwer, in kaltem Holzgeist und Alkohol beträchtlich löslich. Dem Schmelzpunkte und den Löslichkeitsverhältnissen nach liegt reine Bernsteinsäure vor; bestätigt wurde diese Annahme durch die Untersuchung von b); die auf Tonteller abgepreßten Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisiert und schmolzen bei 118–119°. Sie sind identisch mit Bernsteinsäureanhydrid, 0.9 g.

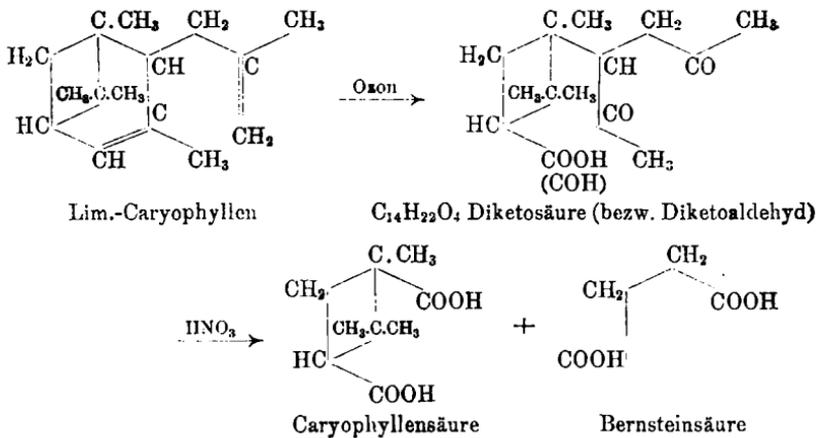
Die Fraktion c) wurde nochmals fraktioniert, ein kleiner Vorlauf abgetrennt, die Hauptmenge zeigte:

Sdp₉. = 216–226°, Ausbeute 4½ g. Sie bildet einen fast farblosen, vollkommen zähen Sirup. Der Siedepunkt der Säure, ihre Eigenschaften, sowie die Analyse und Titration ergaben, daß Caryophyllensäure, C₉H₁₄O₄, vorliegt, welche auch bei der Oxydation der Ketsäure C₁₁H₁₈O₃ entsteht. Zu ihrer Identifizierung wurde ihr Di-

methylester dargestellt, dessen Siedepunkt, Dichte und Brechungs-
exponent mit dem vorstehend beschriebenen Dimethylester und der
Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ vollständig übereinstimmt.

Die Oxydation der Diketocarbonsäure mit alkalischer Brom-
Lösung gibt weniger glatte Resultate. Es entsteht neben der Di-
carbonsäure $C_9H_{14}O_4$ ein Gemisch verschiedener hochsiedender Säuren.

Die Entstehung der Säure $C_{14}H_{22}O_4$ aus dem Ozonid und ihr
weiterer Abbau mit Salpetersäure denken wir uns etwa nach folgen-
dem Schema verlaufend:



Säure $C_8H_{14}O_2$. Aus den Vorläufen, die man bei der De-
stillation der sauren Anteile erhält, welche bei der Ozonid-Spaltung
entstehen, läßt sich in ganz geringer Menge eine niedrig siedende
Säure $C_8H_{14}O_2$ isolieren. Aus einem Kilogramm Caryophyllen er-
hielten wir 6 g Säure; sie besitzt folgende Eigenschaften:

Sdp₉ = 120–128°; $d_{20} = 0.9827$, $n_D = 1.4457$, $\alpha_D = +17^\circ$.

0.3677 g Sbst. verbrauchten 26.00 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_8H_{14}O_2$ (einbasisch). Ber. $\frac{1}{10}$ -NaOH 25.89 mm.

Methylester. Der über das Silbersalz in gewohnter Weise erhaltene
Ester hat folgende Eigenschaften:

Sdp₉ = 64–68°, $d_{20} = 0.922$, $\alpha_D^{20} = +20^\circ$, $n_D = 1.4316$.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 43.29. Gef. 43.23.

I. 0.0707 g Sbst.: 0.1776 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — II. 0.1018 g Sbst.:
0.2559 g CO_2 , 0.0908 g H_2O .

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.31.

Gef. » I. 68.51, II. 68.55, » I. 10.20, II. 9.91.

Amid. Das Amid, das auf mehrfach beschriebene Art erhalten wurde,
zeigt den Schmp. 96°. Er ist in verdünntem Holzgeist mäßig löslich.

0.1314 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 751 mm).

$C_8H_{15}ON$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.69.

B. Indifferente Spaltungsprodukte.

Beim Abdampfen des die indifferenten Spaltungsprodukte der Ozonisierung enthaltenden Äthers hinterbleiben diese als Öl; es wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei etwa 120° findet eine schwache Gasentwicklung statt, dann aber tritt ruhiges Sieden ein, und das Gemisch der indifferenten Produkte geht unter 10 mm Druck zwischen 90° und 250° über. Aus 1 kg Caryophyllen resultierten 284 g indifferente Produkte. Diese wurden nochmals in Äther genommen und der Äther zur Entfernung kleiner Mengen Säuren (10 g) nochmals mit Sodalösung behandelt und fraktioniert; es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

I. Sdp₁₄. bis 120° (23 g), II. Sdp₁₄. 120—170° (60 g), III. Sdp₁₄. 170—220° (85 g), IV. Sdp₁₄. 220—250° (12 g), V. Rückstand ca. 20 g.

Mittels kombiniertem Wurtz-Claisen-Kolben zerlegten wir die Fraktionen durch häufig wiederholte systematische Fraktionierungen in folgende reinste Hauptfraktionen:

I. Sdp_{11.5}. 73—76° (20 g), II. Sdp_{13.5}. 135—145° (139—143°) (40 g), III. Sdp₁₃. 179—189° (181—184°) (80 g).

I. stellt ein Keton $C_{11}H_{18}O$ dar, II. wahrscheinlich das Gemisch eines Ketoaldehyds mit einem Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, III. einen Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_2$.

Keton $C_{10}H_{18}O$.

Das Keton $C_{10}H_{18}O$ siedet unter 11.5 mm Druck zwischen 73° und 76°. Es stellt eine leicht bewegliche, schwach grünlich gefärbte, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit dar:

$d_{20} = 0.8823$, $n_D^{20} = 1.4387$, $\alpha_D = -7^\circ$.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. Mol.-Ref. 46.31. Gef. 45.93.

Es ist mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln mischbar.

0.1342 g Sbst.: 0.3823 g CO_2 , 0.1415 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.85, H 11.77.

Gef. » 77.69, » 11.79.

Semicarbazon $C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$.

Nach dem Versetzen des Ketons mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat fällt das Semicarbazon in Form weißer Krystalle aus. Aus Holzgeist krystallisiert es in schön ausgebildeten, häufig quadratisch, oft nur rechtwinkligen Plättchen vom Schmp. 176°, die in Alkohol und Holzgeist in der Kälte schwer, in den anderen gebräuchlicheren Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1111 g Sbst.: 0.2559 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

C₁₁H₂₁N₃O. Ber. C 62.83, H 9.59.

Gef. » 62.82, » 9.98.

Alkohol C₁₀H₂₀O. Aus dem Keton erhielten wir durch Reduktion den entsprechenden Alkohol C₁₀H₂₀O. 3.5 g Keton mit 9 g Natrium und Alkohol, nach Ladenburg reduziert, ergaben ein Öl von folgenden Eigenschaften:

Sdp_{11.5} = 87–89°, d₂₀ = 0.8707, n_D²⁰ = 1.4507, α_D²⁰ = –6°,

C₁₀H₂₀O. Ber. Mol.-Ref. 47.55. Gef. 48.26.

Ausbeute 2.6 g.

0.1004 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.85, H 12.94.

Gef. » 76.60, » 13.07.

Chlorid C₁₀H₁₉OCl. 2.4 g Alkohol wurden in trockenem Petroläther gelöst und mit 3.5 g Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das Chlorid siedet unter 10 mm Druck bei 70–73°, Ausbeute 1.6 g. d₂₀ = 0.882; es riecht ätherisch.

Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆. 1.6 g Chlorid wurden mit 20 g Chinolin 15 Minuten lang auf 240° erhitzt, in Äther aufgenommen, dieser mit Schwefelsäure zweimal ausgeschüttelt und das zurückbleibende Öl über Kalium destilliert.

Sdp_{11.5} = 50–54°, d₂₀ = 0.812, n_D²⁰ = 1.4410, α_D²⁰ = –6°.

C₁₀H₁₆. Ber. Mol.-Ref. 43.53. Gef. 44.20.

Oxydation des Ketons C₁₀H₁₈O mit alkalischer Brom-Lösung.

6.2 g Keton wurden mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd, 300 g Wasser und 20 g Brom versetzt und auf der Maschine 12 Stunden geschüttelt. Es fand Ausscheidung von 6 g Tetrabromkohlenstoff statt. Die alkalische Lösung wurde nach dem Abtrennen von Tetrabromkohlenstoff zur Entfernung indifferenten Bestandteile mit Äther geschüttelt, das überschüssige Brom durch Schwefelsäure und Natriumbisulfit zerstört, wieder alkalisch gemacht und die Lösung stark eingeeengt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern hinterblieben 5 $\frac{1}{2}$ g eines Öls, das destilliert wurde. Sdp₁₇ = 135–140°. Die über dem Ester gereinigte Säure sott scharf unter 13.5 mm Druck bei 131–133° und zeigte folgende Daten:

d₂₃ = 0.9773, n_D²⁰ = 1.4500, α_D²⁰ = –7°.

C₉H₁₆O₂. Ber. Mol.-Ref. 43.23. Gef. 43.06.

Die Säure ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl von schweißähnlichem Geruch; sie ist einbasisch.

0.1949 g Sbst. verbrauchten 12.40 ccm n_{10} -Natronlauge. — $C_9H_{15}COOH$
ber. 12.50 ccm n_{10} -Natronlauge.

Ihr Silbersalz schmilzt bei 219° und bräunt sich bei etwa 160° .

Methylester. Der Methylester, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl erhalten, ist ein dropsartig riechendes Öl von folgenden Daten:
Sdp₁₅. = $86-89^\circ$, $d_{20} = 0.9208$, $n_D^{20} = 1.4360$, $\alpha_D^{20} = -5\frac{1}{2}^\circ$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 47.90. Gef. -48.30.

0.1211 g Sbst.: 0.3106 g CO_2 , 0.1144 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.54, H 10.66.

Gef. > 69.96, > 10.48.

Amid, $C_9H_{17}ON$. 0.75 g Säure wurden nach der Vorschrift von O. Aschau mit 0.3 g Phosphortrichlorid 15 Minuten lang auf $90-100^\circ$ erwärmt, dann stark abgekühlt; das Phosphoroxchlorid erstarrt an den Gefäßwandungen, und das Säurechlorid wurde langsam, so daß kein Aufzischen erfolgt, in überschüssiges, gut gekühltes, wäßriges Ammoniak gegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Dieser kristallisiert aus verdünntem Holzgeist in großen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 114° . Das Amid ist leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, Essigäther und Äther.

0.1545 g Sbst.: 12.00 ccm N (23° , 760 mm).

$C_9H_{17}ON$. Ber. N 9.02. Gef. N 8.95.

Oxydation des Ketons mit Salpetersäure.

14 g Keton wurden 10 Stunden lang mit 140 ccm 27-prozentiger Salpetersäure oxydiert. Es fand lebhaftere Einwirkung statt. Nach teilweisem Neutralisieren der Salpetersäure wurde das auf der wäßrigen Schicht schwimmende Öl in Äther genommen, der Äther mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, dessen Sdp₁₅. = $117-123^\circ$ (6.5 g Ausbeute) war.

$d_{20} = 0.976$; $n_D^{20} = 1.4447$; $\alpha_D^{20} = +7^\circ$.

Es wurde nochmals fraktioniert und die Hauptmenge nach Abtrennen von 1 g Vorlauf aufgefangen.

Sdp₁₅. = $119-122^\circ$; $d_{20} = 0.972$; $n_D^{20} = 1.4457$; $\alpha_D^{20} = +7\frac{1}{2}^\circ$.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 38.53. Gef. 38.96.

0.1110 g Sbst.: 0.2758 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.56, H 9.93.

Gef. > 67.77, > 9.80.

Methylester. Dieser wurde wie gewöhnlich dargestellt.

Sdp₁₅. = $69-73^\circ$; $d_{20} = 0.9359$; $n_D^{20} = 1.4307$; $\alpha_D^{20} = +2^\circ$.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 43.30. Gef. 43.15.

Amid, $C_8H_{15}ON$. 1.8 g Säure wurden, wie vorstehend angegeben, auf das Amid verarbeitet. Das Rohprodukt wurde in Essigäther gelöst, von etwa

anorganischen Salzen abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

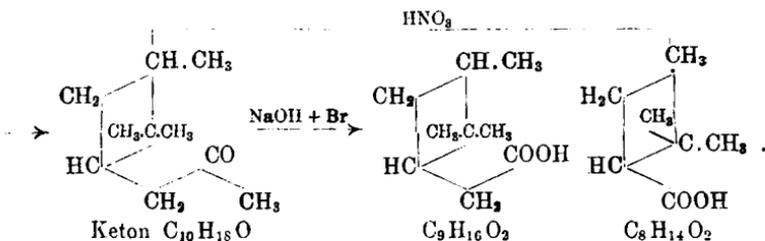
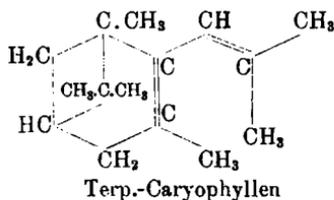
Es scheiden sich kleine Nadelchen aus, die unter dem Mikroskop flache, vierseitige Prismen darstellen und bei 115—116° schmelzen. Das Amid ist sehr leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, mäßig löslich in kaltem Essigäther, leicht in heißem, sehr schwer löslich in Petroläther.

0.1078 g Sbst.: 0.2703 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 9.50 ccm N (17°, 755 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. C 68.04, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 68.34, » 10.76, » 9.90.

Das Keton C₁₀H₁₈O stellt ein sekundäres Spaltungsprodukt der Ozonisierung dar. Seine Entstehung und der Abbau läßt sich etwa folgendermaßen darstellen:



Diketon C₁₂H₂₀O₂.

Aus der bei 13.5 mm zwischen 135° und 145° siedenden Fraktion der indifferenten Bestandteile isolierten wir ein Diketon C₁₂H₂₀O₂. Die hauptsächlich bei dem genannten Druck zwischen 139° und 143° übergehende, schwach gelblich gefärbte Fraktion besitzt: d₂₀ = 0.9736; α_D²⁰ = +34°; n_D²⁰ = 1.4627. Das Öl wird in der Kälte von neutralem Permanganat etwas angegriffen. Wir reinigten es von anscheinend vorhandenem Aldehyd, indem wir es mit 1 Mol. Permanganat schüttelten.

25 g des Öls wurden mit 2 g KMnO₄, in Wasser gelöst, 3 Stunden geschüttelt; es fand nur teilweise Entfärbung statt. Zur vollständigen Entfärbung des überschüssigen Permanganats wurde unter Zu-

gabe von $\frac{1}{2}$ g Kalilauge kurz auf dem Wasserbade erwärmt, vom Mangan-Schlamm abfiltriert, dieser mit schwefliger Säure behandelt und alsdann ausgeäthert; der Äther wurde mit Soda gewaschen, getrocknet und das indifferente Öl destilliert. Es resultierte ein vollkommen farbloses, leicht bewegliches Öl von folgenden Eigenschaften:

Sdp₉ = 137–142° (Thermometer im Dampf); $d_{20} = 0.9600$; $n_D^{20} = 1.4677$; $\alpha_D^{20} = +34^\circ$.

I. 0.0849 g Sbst.: 0.2289 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — II. 0.1095 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.39, H 10.27.

Gef. I. » 73.53, » 10.29.

» II. » 73.53, » 10.47.

Um die Einheitlichkeit dieser Fraktion zu beweisen, haben wir nochmals mit $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff oxydiert. Das Produkt war in neutraler Lösung gegen Permanganat beständig. Die Entfärbung fand erst in der Hitze nach Zusatz von etwas Alkali statt. Nach der in gleicher Weise vorgenommenen Aufarbeitung resultierte ein Produkt, welches denselben Siedepunkt und folgende Daten aufwies:

$d_{20} = 0.9598$; $n_D = 1.4622$; $\alpha_D = +39^\circ$.

0.1220 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.39, H 10.27.

Gef. » 73.52, » 10.33.

Aus 25 g Rohketon erhielten wir 15 g reinsten Diketons. Dieses ist gegen Fehlingsche Lösung beständig, reduziert jedoch in der Hitze ammoniakalische Silberlösung, was mit der bekannten Eigenschaft gewisser Diketone in Einklang zu bringen ist.

Semicarbazon. Beim Versetzen einer Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat mit dem im Alkohol gelösten Diketon scheiden sich nach 3 Stunden Krystalle aus, welche abfiltriert wurden. Das Reaktionsprodukt löst sich sehr schwer in viel heißem, absolutem Alkohol (1 g ca. in 300 ccm) und scheidet sich nach teilweisem Einengen der Lösung in feinen Krystallen ab, die scharf bei 219° schmelzen.

0.0988 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.0890 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 754.5 mm).

C₁₄H₂₄N₂O₂. Ber. C 57.14, H 8.48, N 23.13.

Gef. » 57.23, » 9.06, » 23.34.

Oxydation des Diketons mit Salpetersäure.

10 g Diketon wurden mit 120 ccm 30-prozentiger Salpetersäure 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach anfänglich lebhafter Reaktion ging das Öl fast vollständig in Lösung und wurde in der mehrfach beschriebenen Weise auf freie Säure verarbeitet. Bei der Destillation wurden 2 Fraktionen erhalten.

I. Fraktion: $Sdp_{16} = 100-216^{\circ}$ ($2\frac{1}{2}$ g). — II. Fraktion: $Sdp_{16} = 216-230^{\circ}$ (2.8 g).

Die erste Fraktion erstarrte zum Teil und die nach dem Abpressen auf Tonteller und Umkrystallisieren aus viel Chloroform erhaltenen Krystalle (1.5 g) zeigten Schmp. $137-138^{\circ}$. Sie sind leicht löslich in Aceton und Holzgeist, schwer in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. Dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen nach liegt reine Dimethyl-bernsteinsäure vor, eine Mischprobe mit Dimethyl-bernsteinsäure ergab keine Depression.

Die hochsiedende Säure (II. Fraktion), deren Ester vollkommen übereinstimmt mit dem Dimethylester der Säure $C_9H_{14}O_4$, erwies sich als identisch mit der beschriebenen Caryophyllensäure.

Oxydation mittels alkalischer Brom-Lösung.

Die Oxydation des Diketons mit alkalischer Brom-Lösung führt, wenn auch nicht so glatt, zu denselben Abbauprodukten wie die Oxydation mit Salpetersäure. In bekannter Weise wurde auf das Diketon alkalische Brom-Lösung einwirken gelassen und das aus der Rohsäure erhaltene Silbersalz auf das Estergemisch mittels Jodmethyl verarbeitet. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten (aus 12 g):

I. Fraktion: $Sdp_{14} = 90-116^{\circ}$, ca. 2 g. II. Fraktion: $Sdp_{14} = 110-130^{\circ}$, $3\frac{1}{2}$ g. III. Fraktion: $Sdp_{14} = 130-170^{\circ}$, 1.9 g.

Die erste Fraktion besaß folgende Daten:

$$d_{20} = 1.046, n_D^{20} = 1.4316.$$



0.1558 g Sbst.: 0.3203 g CO_2 , 0.1182 g H_2O .



Gef. » 55.01, » 8.27.

Sie besteht also aus Dimethyl-bernsteinsäure-methylester.

Die zweite und dritte Fraktion wurden abermals fraktioniert und eine Fraktion aufgefangen, die den Siedepunkt, die physikalischen Daten und die Zusammensetzung des Dimethylesters der Caryophyllensäure (ca. 3 g) zeigte.

Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$.

Als eines der Hauptprodukte der Ozonisierung entsteht der Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$; er besitzt folgende Eigenschaften:

$$Sdp_{12} = 181-184^{\circ}; d_{20} = 1.0280; n_D^{20} = 1.4774; \alpha_D^{20} = -25^{\circ}.$$

Es ist ein recht schwer bewegliches, gelbgrün gefärbtes Öl.

I. 0.1062 g Sbst.: 0.2723 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — II. (I nochmals fraktioniert) 0.1383 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.1179 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_3$. Ber. C 70.53, H 9.31.
 Gef. I. » 69.92, » 9.18.
 » II. » 70.40, » 9.54.

Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf den Diketoaldehyd entsteht in mäßiger Ausbeute ein stickstoffhaltiges Produkt, das bei 80° siedet und bei etwa 116° schmilzt; es ist in Holzgeist leicht löslich. Der Analyse nach liegt kein einfaches Trisemicarbazon vor.

Der Diketoaldehyd geht bei der Oxydation mit Permanganat glatt in die zugehörige vorstehend beschriebene Säure $C_{14}H_{22}O_4$ über, womit ein wichtiger Zusammenhang dieses Abbauproduktes von Caryophyllen mit der Säure $C_{14}H_{22}O_4$ hergestellt erscheint.

5 g Diketoaldehyd wurden in 75 ccm Aceton gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung Wasser zugefügt. Zur Oxydation wurde unter fortwährendem Schütteln 2.8 g gepulvertes Kaliumpermanganat ($\frac{3}{4}$ Mol.) zugefügt. Die Entfärbung findet recht schnell statt, und die Oxydation ist im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Zur Entfernung vom unangegriffenen Indifferenten und von Aceton wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Mangan-Schlamm abfiltriert und dieser mit heißem Wasser gut nachgewaschen.

Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt das saure Oxydationsprodukt beim Versetzen mit Schwefelsäure ölig aus und wurde ausgeäthert. Das hinterbleibende Öl siedet bei 12 mm Druck zwischen $226-233^\circ$. Ausbeute 2.5 g. Es ist ein hellgelbes Öl, das in seiner Dichte, Brechungsexponenten und Drehung völlig übereinstimmt mit der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$. Zur weiteren Identifizierung stellten wir noch den Methylester der gewonnenen Säure dar, welcher ebenfalls identisch ist mit dem beschriebenen Ester $C_{15}H_{24}O_4$.

Oxydation des Diketoaldehyds mit Salpetersäure.

Über die Formel des Diketoaldehyds und seiner Derivate vergleiche man oben die entsprechenden Formeln der Diketocarbonsäure.

Die Oxydation des Diketoaldehyds liefert, entsprechend seiner nahen Verwandtschaft mit der Diketocarbonsäure, dieselben Abbauprodukte wie diese, nämlich Caryophyllensäure und Bernsteinsäure.

Dichlorhydrat des Deußenschen Caryophyllens.

6 g des nach der Deußenschen Vorschrift dargestellten Caryophyllens (Sdp_{10} . $113-115^\circ$, $d_{20} = 0.8964$, $n_D^{20} = 1.4987$, $\alpha_D^{20} = -23^\circ$) wurden nach der von uns gegebenen Vorschrift¹⁾ auf Dihydro-

¹⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3452 [1910].

chlorid verarbeitet. Wir erhielten 3 g eines bei 68—69° schmelzenden Produktes, das sich dem Schmelzpunkte und Drehungsvermögen nach als vollkommen identisch mit jenem Dihydrochlorid erwies, welches wir aus dem natürlichen Caryophyllen erhielten. Durch vorsichtige Abspaltung von Salzsäure mittels methylalkoholischem Kali resultierte das von uns beschriebene »regenerierte« rechtsdrehende Caryophyllen¹⁾.

Ein Versuch, dieses regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen über das Nitrosit wieder in das Deußensche linksdrehende Caryophyllen zu verwandeln, führte zu keinem Resultat. Es wurde beim Behandeln der Nitrosit-Lösung mit Wasserdampf dasselbe rechtsdrehende Ausgangsmaterial erhalten.

Reduktion des blauen Nitrosits mittels Natrium und Alkohol.

8 g des nach der Deußenschen Vorschrift erhaltenen blauen Nitrosits wurden in 100 g Alkohol gelöst und die warme Lösung auf 12 g Natrium fließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Schwefelsäure gewaschen und abgedampft. Das saure Waschwasser wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und destilliert.

Sdp₁₃. = 148—150°; $d_{20} = 0.9297$; $n_D^{20} = +13^\circ$; $n_D^{20} = 1.5030$; Ausbeute 3.6 g.

C₁₅H₂₇N. Ber. Mol.-Ref. 70.05. Gef. 70.23.

0.1260 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.1389 g H₂O. — 0.2529 g Sbst.: 14.20 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₅H₂₇N. Ber. C 81.45, H 12.21, N 6.33.

Gef. » 81.39, » 12.34, » 6.36.

Dieser Körper entspricht also der Formel nach einem Amin. Er riecht stark ammoniakalisch und ist in Säuren löslich.

Zusammenfassung der Resultate.

I. Das Rohcaryophyllen, wie es in der Natur vorkommt, besteht hauptsächlich aus drei Caryophyllenen:

1. aus dem inaktiven α -Caryophyllen Deußens, das identisch zu sein scheint mit dem »Humulen«²⁾.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Versuche, das aus Hopfenöl gewonnene Humulen in gleicher Weise wie das Caryophyllen zu ozonisieren, lieferten Spaltungsprodukte, welche sowohl qualitativ als auch quantitativ von denen des Caryophyllens vollkommen verschieden waren. Es sei nur kurz bemerkt, daß aus 40 g Humulen 8 g indifferente und 5 g saure Produkte erhalten wurden, von denen wir keines mit den aus Caryophyllen erhaltenen zu identifizieren vermochten.

2. aus den beiden Hauptbestandteilen: dem Lin.-Caryophyllen und
3. dem Terp.-Caryophyllen.

II. Diese aktiven Caryophyllene lassen sich leicht in einander überführen, wie es scheint, über die Nitrosite, Nitrosochloride usw.; sie liefern ferner ein und dasselbe Hydrochlorid vom Schmp. 69°, das seinerseits in ein *d*-Caryophyllen überführbar ist.

III. Die Ozonid-Spaltungsprodukte lassen sich in indifferente und saure Produkte trennen. Alle diese Spaltungsprodukte lassen sich überführen in Endprodukte, denen wahrscheinlich ein und derselbe trimethylierte Tetramethylen-Ring zugrunde liegt. Einige dieser Endprodukte lassen sich zu Dimethyl-bernsteinsäure oxydieren.

IV. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß sich auch unter den Terpenen Individuen finden, die einen derartig konstituierten Trimethyl-tetramethylen-Ring aufweisen; Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind im Gange.

V. Aus obigen ausführlichen experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß die aktiven Caryophyllene keine Derivate des Naphthalins sind, so daß die von einem von uns ausgesprochene Ansicht, daß die meisten Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole Derivate der Terpene resp. verwandter Ringsysteme sind, eine neue Bestätigung findet.

Breslau, Technische Hochschule, den 4. Dezember 1911.

489. K. Auwers:

Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

In seiner soeben¹⁾ erschienenen Abhandlung: »Über die Spektrochemie von Nebervalenzen« hat mein Kollege und Mitarbeiter F. Eisenlohr neben interessanten und zutreffenden Darlegungen Ansichten geäußert, denen ich, wie Hrn. Eisenlohr bereits aus unseren gelegentlichen Unterhaltungen bekannt war, nicht zuzustimmen vermag, da sie m. E. experimentell nicht genügend begründet und mit anerkannten spektrochemischen Grundsätzen schwer vereinbar sind. Im Interesse der Sache, die wir beide in gemeinsamen wie in getrennten Arbeiten nach besten Kräften zu fördern bestrebt sind, kann ich es trotz naheliegender Bedenken nicht vermeiden, meine abweichenden Anschauungen, soweit sie Wesentliches betreffen, auch öffentlich kurz darzulegen und zu vertreten. Auch ist in dem Eisenloherschen Aufsatz — zweifellos ohne und wider Absicht des Verfassers —

¹⁾ B. 44, 3188 [1911].