

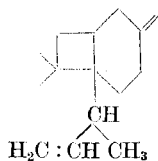
11. Wilhelm Treibs: Über das Caryophyllenoxyd, seine Darstellung durch Autoxydation des Caryophyllens und sein Vorkommen in Pflanzenölen.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs, Miltitz.]

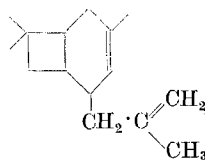
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 9. Januar 1945.)

Als Primärprodukte der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf Kohlenwasserstoffe sind stets Peroxyde anzunehmen, die in den letzten Jahren in einigen Fällen von H. Hoek¹⁾ und R. Criegee²⁾ rein erhalten wurden. In anderen Fällen, besonders aus Terpenkohlenwasserstoffen, wurden statt dieser Peroxyde Umwandlungsprodukte, und zwar α, β -ungesättigte Alkohole und Ketone festgestellt. Wider jede Erwartung konnten dagegen in den Autoxydationsgemischen zunächst niemals Epoxyde (1.2-Oxyde) aufgefunden werden³⁾, trotzdem diese Verbindungen aus Olefinen und Persäuren nach Prileshajew leicht darstellbar sind. Erst als mehrfach ungesättigte, sauerstoffaktive Fettsäuren in Gegenwart von Essigsäure mit Sauerstoff behandelt wurden, gelang der Nachweis von Epoxyden, die unter Einwirkung intermediär gebildeter Peressigsäure, also in einer der Darstellung nach Prileshajew analogen Umsetzung, entstanden waren.

Von den zahlreichen Sesquiterpenen wurde bisher nur das einfach ungesättigte bicyclische Cedren durch A. Blumann, W. Hellriegel und L. Schulz⁴⁾ zu dem entsprechenden α, β -ungesättigten Alkohol bzw. Keton, dem Cedrenol bzw. Cedrenon, autoxydiert, wobei der Angriff also, genau wie bei den verschiedenen Terpenkohlenwasserstoffen, an einer aktivierten Methylen-Gruppe erfolgte. Dagegen nahm das bicyclische, doppelt ungesättigte Nelkenöl-Sesquiterpen Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$ (I), nach H. Wienhaus und Faber⁵⁾, selbst bei Zusatz von Osmiumtetroxyd in der Wärme, keine nennenswerte Sauerstoffmenge auf. Das Caryophyllen wurde lange Zeit als ein Gemisch zweier oder dreier isomerer Kohlenwasserstoffe⁶⁾ angesehen, ist aber nach einer kürz-



a



I.

b

lichen Untersuchung von Y. R. Naves und E. Perrotet⁷⁾ im wesentlichen ein einheitlicher Kohlenwasserstoff. Für den früher angenommenen

¹⁾ Z. B. H. Hoek u. Shon Lang, B 75, 300, 313, 1051 [1942]; B 76, 169, 1130 [1943].

²⁾ Z. B. B. 72, 1799 [1939]; B. 77, 22 [1944].

³⁾ Vergl. W. Hüchel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. I, S. 350 [1943]. ⁴⁾ B. 62, 1697 [1929].

⁵⁾ Faber, Dissertat. Göttingen 1927, S. 32.

⁶⁾ Vergl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. 1, S. 380.

⁷⁾ Helv. chim. Acta 24, 789 [1941].

Hauptbestandteil des angeblichen Nelkenöl-Sesquiterpengemisches, das sogenannte β -Caryophyllen, stellten einerseits W. C. Evans, R. G. Ramage und J. L. Simonsen⁸⁾ (Ia), andererseits L. Ruzicka und W. Zimmermann⁹⁾ (Ib) Konstitutionsformeln auf, die aber beide, wie gezeigt werden wird, den nachfolgenden Untersuchungsergebnissen keineswegs genügen. Gegen eine durch Rydon vorgeschlagene 7-Ring-Formel spricht das Raman-Spektrum⁷⁾.

Übereinstimmend mit der Angabe von Wienhaus und Faber⁵⁾ zeigte die Sesquiterpenfraktion des Nelkenöls bei vieltägiger Behandlung mit feinverteiltem Sauerstoff selbst im Sonnenlicht keinerlei Gewichtszunahme, wohl aber trat auf Zusatz von 2% Kobaltsiccativ bereits bei 60° nach einer sehr ausgeprägten und durch weitere Temperatursteigerung stark verkürzten Induktionsperiode lebhaft Absorption ein. Bei 100° war die Sauerstoffaufnahme bereits nach 14 Stunden und Absorption von etwa 1.5 Atomen Sauerstoff je Mol. beendet. Das zähe autoxydierte Caryophyllen, das beim Stehenlassen reichlich Prismen abschied, konnte durch fraktionierte Vakuum-Destillation in 1.) 10% unveränderten Kohlenwasserstoff, 2.) 30% Oxyd $C_{15}H_{24}O$ (II), 3.) 10% eines sekundären Alkohols $C_{15}H_{24}O$, der über die Phthalestersäure gereinigt wurde, und 4.) 40% eines festen, spröden, braunen Harzrückstandes getrennt werden.

Die Oxyd-Natur des wichtigsten und interessantesten Autoxydationsproduktes, der in dezimeterlangen Prismen krystallisierenden Verbindung II, konnte einerseits indirekt durch seine Unfähigkeit mit Grignard-Reagens Methan zu entwickeln und sich mit Keton-Reagenzien umzusetzen, andererseits direkt durch seine Darstellung nach Prileshajew bewiesen werden. Das gleiche krystallisierte einfach-ungesättigte Oxyd entstand nämlich fast quantitativ bei der Umsetzung von 1 Mol. Benzopersäure mit 1 Mol. Caryophyllen. Während es gegen den Angriff molekularen Sauerstoffs völlig beständig ist, wird es durch ein zweites Mol. Benzopersäure in das gesättigte, nicht krystallisierende Caryophyllendioxyd $C_{15}H_{24}O_2$ übergeführt. Nach dem Verfahren von Prileshajew kann also schrittweise zunächst nur die eine, dann die zweite Doppelbindung des Caryophyllens oxydisch abgesättigt werden.

Von den beiden geschilderten Gewinnungsverfahren ergibt die Autoxydation nur eine mäßige Ausbeute, während das Verfahren von Prileshajew zur präparativen Darstellung größerer Mengen wenig geeignet ist. Dagegen konnte das Caryophyllenoxyd mittels der vom Verfasser entwickelten durch Pervanadinsäure katalysierten Wasserstoffperoxyd-Oxydation¹⁰⁾, wie bereits in einem zusammenfassenden Vortrag¹¹⁾ kurz erwähnt, aus Caryophyllen in einer Ausbeute von 80 bis 85% bequem dargestellt werden, wobei als noch nicht näher untersuchte Nebenprodukte etwa 5% eines doppelt ungesättigten Alkohols $C_{15}H_{24}O$ und etwa 10% eines krystallisierten Glykols $C_{15}H_{26}O_2$ erhalten wurden. Da isolierte Doppelbindungen acyclischer Kohlen-

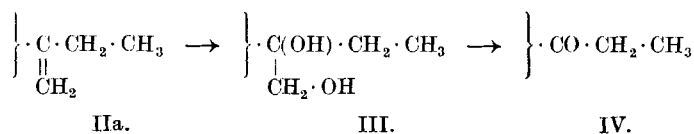
⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 1806.

¹⁰⁾ W. Treibs, B. 72, 7, 1194 [1939].

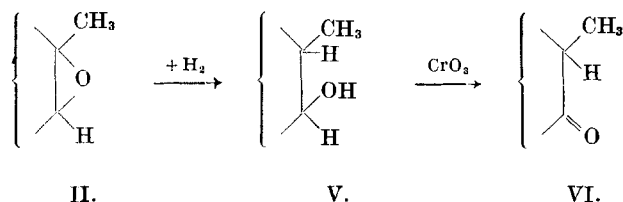
⁹⁾ Helv. chim. Acta 18, 219 [1935].

¹¹⁾ Angew. Chemie 52, 698 [1939].

wasserstoffe sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Wasserstoffperoxyd sehr widerstandsfähig sind, war zu vermuten, daß bei der Entstehung des Oxyds der Sauerstoffangriff an der cyclischen Doppelbindung des Caryophyllens stattgefunden habe. Daß tatsächlich im Oxyd die extracyclische Methylengruppe der Seitenkette noch intakt war, konnte durch das Auftreten von Formaldehyd bei der Ozonbehandlung nachgewiesen werden, wobei 60% der theoretischen Menge als Kondensationsprodukt mit Dimedon isoliert wurden. Permanganatoxydation in Acetonlösung bewirkte zunächst Bildung eines festen α -Oxido-glykols $C_{15}H_{26}O_3$ (III), bei stärkerer Einwirkung Abspaltung der Methylengruppe und Entstehung eines krystallisierten Oxidoketons $C_{14}H_{22}O_2$ (IV). Weder das nicht krystallisierbare Produkt der Ozonisation noch das krystallisierte Oxidoketon IV ließ sich durch Natriumhypobromit unter Bromoformabspaltung in eine Monocarbonsäure überführen, im Widerspruch zur Formel I b von Ruzicka und Zimmermann⁹⁾, nach der die Seitenkette in einer Isopropylenkette $-C(:CH_2) \cdot CH_3$ enden soll. Die verhältnismäßige Beständigkeit des Oxidoketons IV gegen Permanganatangriff beweist aber auch, daß die Methylengruppe nicht entsprechend der Formel Ia von Evans, Ramage und Simonsen⁸⁾ das Ende der Seitenkette bildet, sondern von einer längeren Kette abzweigen muß. Vielleicht kommt dieser Seitenkette die Struktur IIa zu.



Durch katalytische Hydrierung mittels Palladiums wurde lediglich die extracyclische Doppelbindung des Caryophyllenoxyds abgesättigt, die Oxydgruppe aber unverändert belassen; es entstand das krystallisierte Dihydrocaryophyllenoxyd $C_{15}H_{26}O$. Ein flüssiges Oxyd der gleichen Formel stellten Naves und Perrotet⁷⁾ aus Dihydrocaryophyllen mittels Wasserstoffperoxyds nach Meerwein¹²⁾ in 35-proz. Ausbeute dar. Dieser Unterschied im Aggregatzustand könnte auf *cis*, *trans*-Isomerie beruhen, ist aber wahrscheinlicher durch die mangelnde Krystallisationsneigung dieser Verbindungs-



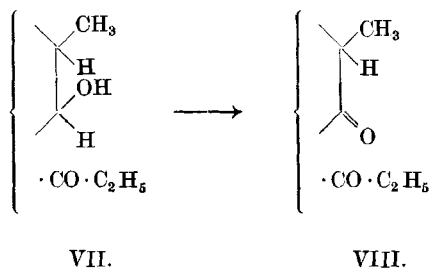
klasse verursacht, da das Caryophyllenoxyd (II) vor 6 Jahren ebenfalls zu-

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 574 838 [1932].

nächst nur flüssig erhalten wurde, und da ein Muster aus der damaligen Zeit erst vor kurzem nach Animpfen mit der krystallisierten Verbindung spontan krystallisierte. Hydrierung mittels eines neutralen Nickelkatalysators bei 80° unter Druck sättigte ebenfalls zunächst die Seitenkettendoppelbindung des Caryophyllenoxys ab, reduzierte dann aber auch noch die Oxydgruppe zur sekundären Alkoholgruppe. Der entstandene gesättigte Alkohol $C_{15}H_{28}O$ (V) konnte durch Chromsäure zum zugehörigen Keton $C_{15}H_{26}O$ (VI) oxydiert werden. In den Formeln ist nur der reagierende cyclische Molekülteil des Caryophyllens angegeben.

Mit Ausnahme seiner höheren Drehung stimmte der gesättigte Alkohol V im Geruch und in seinen physikalischen Konstanten (Sdp.₉ 148-149°; d_4^{20} 0.9414; α_D^{20} : -35° 25'; n_D^{20} 1.4919) völlig mit denen des Tetrahydrobetule-nols¹³⁾ (Sdp.₁₄ 152-154°; d_4^{20} 0.9415; α_D^{20} : -6°48'; n_D^{20} 1.4908) überein, das, wie früher von uns bewiesen¹⁴⁾, ebenfalls das Kohlenstoffskelett des Caryophyllens besitzt.

Genau so wie die Oxydgruppe des Caryophyllenoxys (II) ließ sich auch die Oxydgruppe des Oxidoketons (IV) mittels des gleichen Nickelkatalysators in die sekundäre Alkoholgruppe überführen. Das so gewonnene krystallisierte Oxyketon $C_{14}H_{24}O_2$ (VII) mit cyclischer Oxy- und extracyclischer Keto-Gruppe, wurde durch Chromsäure zum laugeunlöslichen Diketon $C_{14}H_{22}O_2$ (VIII) oxydiert, das weder das chemische Verhalten eines 1.2-Diketons, noch eines 1.3-Diketons (keine Pyrazolinreaktion), noch eines 1.4-Diketons (keine Fichtenspan-Pyrrolreaktion) zeigte¹⁵⁾, wogegen die Caryophyllenformel I b von Ruzicka und Zimmermann⁹⁾ gegenseitige 1.4-Stellung der beiden Keto-Gruppen verlangen würde.

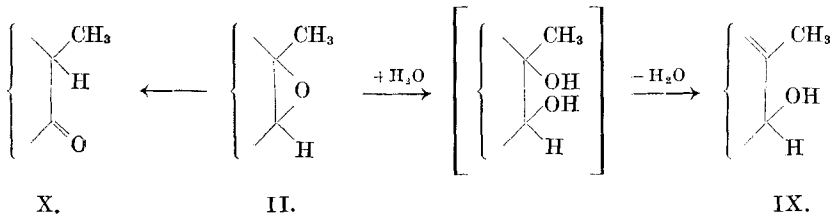


Während verdünnte Mineralsäuren trotz des zweifellos vorhandenen anstehenden tertiären C-Atoms keine Hydratisierung des Oxydrings des Caryophyllenoxys (II) bewirken, erfolgte durch wasserhaltiges Dioxan bei 200° statt der beabsichtigten Wasseranlagerung Isomerisierung einerseits zu einem doppelt ungesättigten Alkohol (IX), andererseits zu einem einfach unge-

¹³⁾ H. von Soden u. F. Elze, B. 38, 1636 [1905]. ¹⁴⁾ W. Treibs, B. 71, 612 [1938]

¹⁵⁾ H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, 4. Aufl., S. 855 [1922].

sättigten Keton (X). Der Alkohol dürfte durch Wasserabspaltung aus dem intermediär gebildeten Glyköl entstanden sein:



Besonderes pflanzenbiologisches Interesse verdient das Caryophyllenoxyd auf Grund seines natürlichen Vorkommens in einigen caryophyllenhaltigen Pflanzenölen. Durch geeignete Behandlung (s. unten) konnte es aus der Sesquiterpenfraktion des Nelkenöls kristallisiert herausgearbeitet werden. Auch ein kürzlich von C. F. Seidel, P. H. Müller und H. Schinz¹⁶⁾ aus Lavendelöl isoliertes kristallisiertes Sesquiterpenoxyd $C_{15}H_{24}O$ ist, wie die folgende Gegenüberstellung der physikalischen Kennzahlen (in unterkühlter Schmelze gemessen) eindeutig beweist, mit dem Caryophyllenoxyd identisch.

Caryophyllenoxyd (Treibs): Schmp. 64° ; d_4^{20} 0.9658; α_D^{20} : -68° ; n_D^{20} 1.4958.
 Sesquiterpenoxyd (Schinz): Schmp. 63° ; d_{20} 0.9663; α_D^{20} : -67.5° ; n_D^{20} 1.4953.

Da von Schinz und Mitarbeitern im gleichen Lavendelöl auch das Vorkommen von Caryophyllen nachgewiesen wurde, ist dieses Sesquiterpen zweifellos als die biologische Muttersubstanz des natürlichen Caryophyllenoxyds anzusprechen, und es kann mit dem Vorkommen dieser interessanten Verbindung auch in andern caryophyllenhaltigen Pflanzenölen gerechnet werden. Wenn analoge Sesquiterpenoxyde bisher nicht in Pflanzenölen festgestellt und isoliert wurden, so dürfte dies lediglich ihrer Reaktionsträgheit und dem Fehlen charakteristischer Erkennungsreaktionen zuzuschreiben sein.

Beschreibung der Versuche.

Caryophyllenoxyd $C_{15}H_{24}O$ (II).

A) Durch Autoxydation: 200 g Nelkenöl-Sesquiterpen (d_4^{20} 0.9083; α_D^{20} : $-83^{\circ}32'$; n_D^{20} 1.4998) erfuhren bei Behandlung mit feinverteiltem Sauerstoff bei 100° unter Zusatz von 4 g Kobaltsiccativ in 14 Stdn eine Gewichtszunahme von 24 g. Konstanten des zähen Reaktionsproduktes: d_4^{20} 1.0203; n_D^{20} 1.5032; α_D^{20} : $-19^{\circ}35'$. Den von dem braunen, nach Erkalten spröden Harzrückstand (78 g) im Vak. abdestillierten flüchtigen Anteilen wurden die Alkohole (20 g) durch Erhitzen mit 50 g Phthalsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel auf 100° wie üblich als Phthalestersäuren entzogen. Der nicht reagierende Anteil wurde durch Vak.-Destillation mittels Kolonne in unverändertes Sesquiterpen (20 g) und Oxyd zerlegt, welches letzteres bereits im Kühler zu centimeterlangen Prismen erstarrte und aus Benzin umkristallisiert wurde.

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 27, 738 [1944].

Kohlenwasserstoff zurückgewonnen: d_4^{20} 0.913; n_D^{20} 1.4982; α_D^{20} : $-10^{\circ}35'$.

Oxyd (II): Konstanten s. oben.

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.87, H 11.03.

Alkohol: Zähflüssig; Sdp.₇ 162—164°; d_4^{20} 0.993; n_D^{20} 1.5125; α_D^{20} : $-51^{\circ}48'$.

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.95, H 11.07.

B) Mittels Benzopersäure nach Prileshajew: 10.2 g ($1/20$ Mol) Caryophyllen wurden mit 300 ccm einer Chloroformlösung, die $1/20$ Mol titrimetrisch eingestellter Benzopersäure enthielt, 24 Stdn. stehengelassen, nach welcher Zeit die Benzopersäure völlig verbraucht war. Das Oxyd ging bei 7 Torr von 136 bis 145° über und erstarrte im Kühler zu Prismen, die nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 63—64° schmolzen und mit dem Oxyd der Autoxydation A keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

C) Mittels katalysierter Wasserstoffperoxyd-Oxydation: 204 g Caryophyllen (1 Mol) wurden in 1 l Aceton, das 1 g Vanadinperoxyd in Form der Persäure enthielt^{10) 11)}, innerhalb 5 Stdn. unter Kühlung so anteilweise mit insgesamt 125 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd (1.2 Mol) versetzt und jeweils bis zum Umschlag von Gelbrot in Grün gerührt, daß die Temperatur nicht über 35° stieg. Der Acetonrückstand wurde in Äther aufgenommen, vom Wasser abgetrennt und nach Abdampfen des Lösungsmittels durch fraktionierte Destillation bei 9 Torr zerlegt. Aus den unterhalb 175° übergehenden Anteilen wurden die Alkohole, wie unter A beschrieben, als Phthalestersäuren herausgearbeitet. Bei nochmaliger Destillation der nicht mit Phthalsäure umgesetzten Anteile erstarrte das Oxyd im Kühler.

Alkohol: Sdp.₇ 150—160°; d_4^{20} 0.9910; n_D^{20} 1.5125; α_D^{20} : -34° .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 82.18, H 11.24.

Oxyd: (160 g): Schmp. 63—64°; gab mit den Oxyden von A u. B keine Schmelzpunktserniedrigung.

Glykol: Sdp.₇ 195—205°; rhombische Platten aus Benzin, die bei 107° schmolzen; α_D^{20} : $-5^{\circ}00'$ (10-proz. in Alkohol).

$C_{15}H_{26}O_2$. Ber. C 75.6, H 10.9. Gef. C 75.37, H 11.01.

Diacetat: Schmp. 85—86°; Nadelchen aus Methanol.

Caryophyllendioxyd $C_{15}H_{24}O_2$.

10.2 g ($1/20$ Mol) krystallisiertes Caryophyllenoxyd (II) wurden 4 Tage mit einer titrimetrisch eingestellten Lösung von $1/10$ Mol Benzopersäure in 300 ccm Chloroform stehengelassen, nach welcher Zeit die Persäure völlig verbraucht war. Das Reaktionsprodukt siedete bei 160°/7 Torr und wurde beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure zähflüssig. d_4^{20} 1.0482; n_D^{20} 1.4960; α_D^{20} : $-42^{\circ}00'$.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76.3, H 10.2. Gef. C 76.61, H 10.43.

Ozon- und Kaliumpermanganatoxydation des
Oxyds II.

A) 5 g Oxyd wurden in 50 ccm Eisessig mit Ozon bis zur Beständigkeit gegen Brom und gegen Tetrannitromethan behandelt, mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator hydriert und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wurden 0.41 g Formaldehyd, oder 0.6 Äquiv. Formaldehyd je Mol Oxyd, als Kondensationsprodukt mit Dimedon nachgewiesen.

B) 100 g Oxyd wurden in 1000 ccm Aceton gelöst und mit 25 ccm Wasser versetzt. In diese Lösung wurden unter Rühren und Wasserkühlung innerhalb 24 Stdn. anteilweise insgesamt 200 g Kaliumpermanganat (4 Atome O) eingetragen. Das neutrale Reaktionsprodukt krystallisierte und konnte durch fraktionierte Vak.-Destillation und Krystallisation aus heißem Benzol in 3 Anteile (2 isomere Oxidglykole und das Oxidoketon IV) zerlegt werden.

1. Krystallisation, in Benzol sehr schwer löslich (8 g), Schmp. 141° ; α_{D}^{20} : $-72^{\circ}00'$ (10-proz. in Alkohol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Ber. C 70.9, H 10.2. Gef. C 70.75, H 10.45.

2. Krystallisation, in Benzol schwer löslich (2 g), Schmp. 119° ; α_{D}^{20} : $-1^{\circ}00'$ (10-proz. in Alkohol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Ber. C 70.9, H 10.2. Gef. C 71.12, H 10.10.

3. Krystallisation (Oxidoketon IV), in Benzol ziemlich leicht löslich (70 g), Sdp.₉ 154 — 158° ; Schmp. 61 — 62° ; d_4^{20} 1.0339; n_{D}^{20} 1.495; α_{D}^{20} : $-124^{\circ}55'$ (30-proz. in Methanol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 75.6, H 10.0. Gef. C 75.67, H 9.84.

CO (titrimetr.): 99% d. Theorie.

Katalytische Hydrierung des Oxyds II.

A) Mit Palladiumkatalysator zum Dihydrocaryophyllenoxyd $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$: 10 g Oxyd in 50 ccm Aceton mit 0.5 g Platinschwarz versetzt nahmen in 3 Stdn. 1150 ccm (1 Mol) Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt siedete bei 134 — $136^{\circ}/10$ Torr und erstarrte zu großen Platten, die bei 67° und im Gemisch mit dem Ausgangsstoff bei 47° schmolzen; α_{D}^{20} : $-55^{\circ}00'$ (10-proz. in Alkohol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 81.1, H 11.7. Gef. C 81.1, H 11.72.

B) Mit Nickelkatalysator zum gesättigten Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (V): 50 g Oxyd in 100 ccm Methanol gelöst nahmen in Ggw. von 10 g Nickelkatalysator im Schüttelautoklaven bei 100° in 5 Stdn. 11.5 l (je Mol. etwa 2 Mol.) Wasserstoff auf. Der nichtalkohol. Anteil des über den Borsäureester zerlegten Reaktionsproduktes siedete bei 122 — $124^{\circ}/7$ Torr und schied sich aus Methanol-lösung in rhombischen Blättchen ab, die bei 67° schmolzen und im Gemisch mit Dihydrocaryophyllenoxyd keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben. Aus dem Borsäureester wurde mittels heißer Lauge der gesättigte Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (V) regeneriert (Konstanten s. S. 59).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$. Ber. C 80.4, H 12.5. Gef. C 80.27, H 12.55.

Der Alkohol wurde durch Schütteln mit Beckmannscher Mischung quantitativ zum entsprechenden gesättigten Keton VI oxydiert, das bei

128 – 130°/7 Torr destillierte. d_4^{20} 0.9463; n_D^{20} 1.4809; α_D^{20} : + 18°40'.
 $C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.1, H 11.7. Gef. C 81.02, H 11.46.
 CO (titrimetr.): 97% d. Theorie.

Katalytische Hydrierung des Oxidoketons IV zum
 Oxyketon $C_{14}H_{24}O_2$ (VII).

45 g Oxidoketon nahmen in Gegenwart von 10 g neutralem Nickelkatalysator bei 100° und 80 Atm. in 6 Stdn. 7 l (je Mol 35 l) Wasserstoff auf. Aus dem Reaktionsprodukt wurde als höchst siedender Anteil eine etwas zähe Fraktion erhalten (17 g), die bei 160—165°/9 Torr siedete: d_4^{20} 1.0177; α_D^{20} : –28°; n_D^{20} 1.4973.

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 75.00, H 10.70. Gef. C 75.25, H 10.85.

Akt. Wasserstoff (Zerewitinoff): 94% der Theorie; CO (titrimetr.): 96.7% der Theorie.

Das Oxyketon VII wurde durch Beckmannsche Mischung zum Diketon $C_{14}H_{22}O_2$ (VIII) oxydiert, das bei 160—165°/9 Torr destillierte; d_4^{20} 1.0145; α_D^{20} : –13°51'; n_D^{20} 1.4909.

$C_{14}H_{22}O_2$. Ber. C 75.60, H 10.00. Gef. C 75.35, H 9.87.
 2 CO (titrimetr.): 96.3% d. Theorie.

Bei der Hydrierung des Oxidoketons entstand neben dem Oxyketon ein gesättigtes Keton $C_{14}H_{26}O$, indem die Oxidogruppe gänzlich weghydriert wurde.

Isomerisation des Caryophyllenoxyds (II).

50 g Oxyd wurden mit 500 g Dioxan und 10 g Wasser 30 Stdn. im Autoklaven auf 200° erhitzt. Nach Abdestillieren des Dioxans und des Wassers wurde das Reaktionsprodukt vermittels des Borsäureesters in den Alkohol IX und das Keton X zerlegt.

Der Alkohol IX wurde aus dem Borsäureester mittels heißer Natriumcarbonat-Lösung regeneriert: Zähflüssigkeit vom Geruch der Betulenole aus Birkenknospenöl; Sdp.₇ 144—147°; d_4^{20} 0.9934; α_D^{20} : –60°; n_D^{20} 1.5143.

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.67, H 10.72.

Keton X: Sdp.₇ 124—128°; d_4^{20} 0.9539; α_D^{20} : –15°25'; n_D^{20} 1.4921.

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.71, H 10.93.

Natürliches Caryophyllenoxyd aus Nelkenöl.

1 kg der Sesquiterpenfraktion des Nelkenöls vom Sdp.₈ 100—170° wurde durch fraktionierte Vak.-Destillation und Ausschütteln mittels 2% Wasser enthaltenden Methanols von der Hauptmenge der Kohlenwasserstoffe befreit. Aus den löslichen Anteilen wurden die Alkohole über die Borsäureester und hierauf die Ketone, über die später noch eingehend berichtet werden wird, über die Semicarbazone abgetrennt. Aus den wasserdampfgefährlichen Anteilen der Semicarbazidbehandlung wurde durch Erhitzen mit Natrium und darauffolgendes Fraktionieren im Widmer-Kolben bei 7 Torr ein Anteil vom Sdp.₇ 138—140° erhalten, der beim Animpfen mit festem Caryophyllenoxyd krystallisierte, nach Abstreichen auf Ton und Umlösen aus Methanol bei 64° schmolz, alle Konstanten des Caryophyllenoxyds zeigte und im Gemisch mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung gab.