

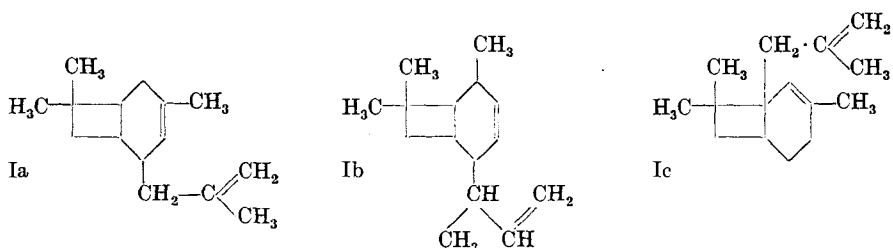
49. Polyterpene und Polyterpenoide CII¹⁾.

Beiträge zur Konstitution von Bestandteilen des Caryophyllengemisches

von L. Ruzicka, W. Zimmermann und K. Huber

(15. II. 36.)

Wir haben vor einiger Zeit für den Hauptbestandteil des als „Caryophyllen“ bezeichneten Gemisches von Sesquiterpenen die Formel Ia vorgeschlagen²⁾. R. D. Blair³⁾ zog an deren Stelle Formel Ib vor, während G. R. Ramage und Simonsen⁴⁾ neben unserer Formel auch die unten mit Ic bezeichnete in Erwägung ziehen. Obwohl es heute noch keineswegs möglich ist, eine endgültige Entscheidung zugunsten einer bestimmten Formel zu fällen, glauben wir doch die vorgeschlagenen Formeln einer Diskussion unterziehen zu sollen, da dieselben als Arbeitshypothese bei der weiteren experimentellen Bearbeitung der Konstitution der Caryophyllene dienen müssen.



Formel Ia scheint uns vorläufig immer noch die geeignetste zu sein, um die bisher bekannt gewordenen Phasen des oxydativen Abbaus des Hauptbestandteils des Caryophyllens zu erklären. Ausgehend von Formel Ic, die sich von Ia durch Verlagerung der langen Seitenkette und der einen Doppelbindung unterscheidet, kann man die Eigenschaften der Abbauprodukte gleichfalls erklären, ausgenommen eine wichtige Einzelheit. Die Formel Ib steht dagegen mit den Abbauresultaten in vollem Widerspruch, und kann daher nicht ernstlich in Betracht gezogen werden. Zur Erläuterung wollen wir hier die Formeln der wichtigsten Abbauprodukte des Caryophyllens folgen lassen, wie sie sich von den Formeln Ia und c ableiten. Dem nach Semmler und Mayer⁵⁾ durch Ozonisation des Caryophyllens erhältlichen Hauptanteil der sauren Spaltprodukte, der Diketocarbonsäure C₁₄H₂₂O₄, käme die Formel IIa oder c zu, und

¹⁾ Cf. Mitt. Helv. **19**, 322 (1936).

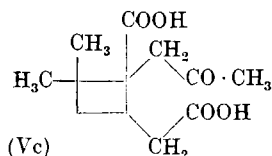
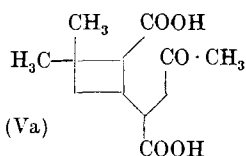
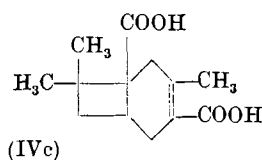
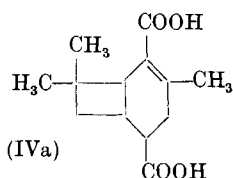
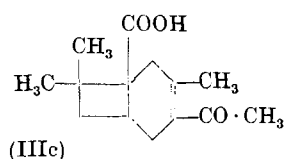
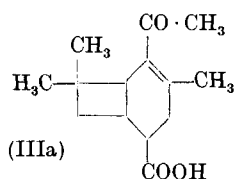
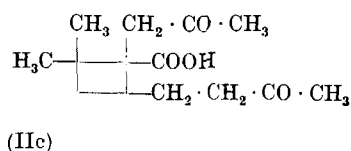
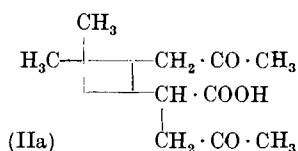
²⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 509 (1935).

³⁾ Soc. **1935**, 1297.

⁴⁾ Soc. **1935**, 1581.

⁵⁾ B. **44**, 3657 (1911).

den daraus von uns¹⁾ bereiteten drei weiteren Umwandlungs- und Abbauprodukten die Formeln III—V (a oder c), und zwar III für die durch Cyclisierung von II entstehende ungesättigte Ketosäure $C_{14}H_{20}O_3$, ferner IV für die daraus durch Oxydation mit Bromlauge entstehende ungesättigte Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ und schliesslich V für die Keto-dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$, welche aus IV durch Ozonisation und nachherige Oxydation mit Chromsäure erhalten wurde.



Zwischen den Formeln IIIa und IVa einerseits und IIIc und IVc andererseits besteht ein charakteristischer Unterschied, da nur die Körper der c-Reihe ein tertiär gebundenes Carboxyl aufweisen, das sich durch besondere Reaktionsträgheit auszeichnen sollte. Wir hatten schon früher²⁾ festgestellt, und konnten dieses Resultat jetzt nochmals bestätigen, dass der Dimethylester der ungesättigten Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ schon bei mehrstündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Natronlauge vollständig verseift wird. Ein der Formel IVc entsprechender Dimethylester sollte dagegen bei dieser Behandlung nur bis zur Estersäure verseift werden³⁾. Die Formel Ic verliert dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit. Über die Richtigkeit der

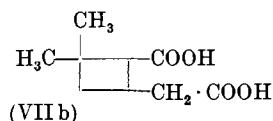
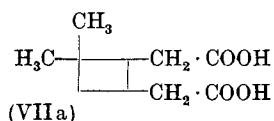
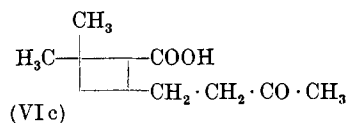
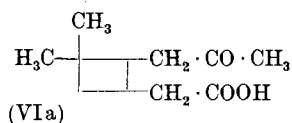
¹⁾ Helv. 14, 410 (1931).

²⁾ Helv. 14, 420 (1931).

³⁾ Vgl. Einzelheiten über die Verseifbarkeit sterisch gehinderter Ester Helv. 6, 846 (1923); 16, 169 (1933).

Formel Ia wird erst der stufenweise Abbau der Keto-dicarbon-säure V sowie ein möglichst milder Abbau der Diketosaure II, bzw. der Monoketosäure VI bis zur Caryophyllensäure, unter Beachtung aller Zwischenprodukte, Auskunft geben können.

Eine früher¹⁾ begonnene Untersuchung der milden Oxydation der Diketosaure mit Bromlauge ergab noch keine einheitlichen Abbau-produkte²⁾. Dagegen gelang dies leicht¹⁾ bei der milden Oxydation der in kleinerer Menge neben der Diketosaure bei der Ozonisation des Caryophyllengemisches erhältlichen Ketosaure C₁₁H₁₈O₃. Für letztere kann man ausgehend von den Formeln Ia oder c die Formeln VIa oder c ableiten. Diese Säure haben wir mit Bromlauge zu einer



Dicarbonsäure C₁₀H₁₆O₄ oxydiert, welcher die Formeln VIIa oder c zugeschrieben werden müssten. Die Säure selbst wurde damals noch nicht in krystallisiertem Zustande erhalten, dagegen war der destillierte Dimethylester analysenrein³⁾. Die Dicarbonsäure lässt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren; das Destillat ist analysenrein. Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wurde daraus ein Keton C₉H₁₄O erhalten, das noch weiter untersucht wird.

Der Methylester der Monoketosäure ist schon nach einigen Stunden beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge vollständig verseift, was auch gegen die Wahrscheinlichkeit der Formel (VIc) spricht, da der analog gebaute Ester der Dihydro-cyclo-geranium-säure äusserst schwer verseifbar ist⁴⁾.

Es wäre dann noch die Frage zu erörtern, ob die Ketosaure C₁₁H₁₈O₃ und die Diketosaure C₁₄H₂₂O₄ aus dem gleichen Sesquiterpen oder aus zwei Isomeren mit gleichem Kohlenstoffgerüst gebildet werden. Man könnte annehmen, dass die Ketosaure beim Ozonisieren des Sesquiterpens VIII (unter Zwischenbildung von VIIIa) entsteht, welches man als γ -Caryophyllen bezeichnen kann. Der Kohlenwasserstoff Ia wäre dann als β -Caryophyllen

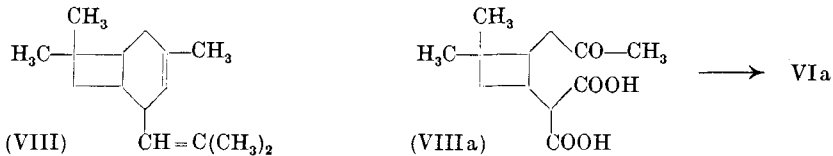
¹⁾ Helv. 14, 421 und 422 (1932).

²⁾ Ramage und Simonsen, Soc. 1935, 1583, glauben, dass unsere Versuche eindeutig für die Oxydierbarkeit der Diketosaure mit Bromlauge nur an einer Ketogruppe sprechen. Wir machen hier aber ausdrücklich darauf aufmerksam, dass wir bei dieser Oxydation noch keine analysenreine Verbindungen erhalten hatten.

³⁾ Helv. 14, 423 (1931).

⁴⁾ Helv. 16, 169 (1933).

zu betrachten¹⁾. Es ist aber durchaus möglich, dass sowohl die Ketosäure wie die Diketosäure aus dem gleichen Kohlenwasserstoff (Ia) entstehen, da Ozon nicht nur an Doppelbindungen, sondern auch an gesättigten Stellen der Molekel abbauen kann²⁾. *Ramage* und *Simonsen* erhielten beim Ozonisieren des krystallisierten β -Caryophyllen-nitrosits als Hauptprodukt die Diketosäure und in kleiner Menge die Ketosäure, also in ganz ähnlichem Verhältnis wie ausgehend vom natürlichen Caryophyllengemisch. Daraus folgt, dass das Nitrosit entweder ein Gemisch von Nitrositen beider Isomeren (β und γ) ist, oder aber dass das reine β -Caryophyllen auch neben der Doppelbindung abgebaut wird.



Man kann sich die Frage vorlegen, ob es zur Konstitutionsaufklärung der im Caryophyllengemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe zweckmässiger ist, von krystallisierten Derivaten auszugehen, oder aber direkt das natürliche Gemisch zu untersuchen. Wir haben auf die unbedingte Notwendigkeit der Mitberücksichtigung auch des letzteren Weges hingewiesen³⁾, denn bei der Anlagerung und Wiederabspaltung anorganischer Agentien wird man erst dann sicher sein, dass am Naturprodukt nichts geändert wurde, wenn man auch aus diesem das gleiche Abbauprodukt erhält wie aus dem krystallisierten Derivat bzw. dem regenerierten Kohlenwasserstoff. Abgesehen davon zeigt das obige Ergebnis von *Ramage* und *Simonsen*, dass auch aus krystallisierten Derivaten Gemische von Abbauprodukten gebildet werden.

Es ist bemerkenswert, dass sich unter den drei sauren und drei neutralen Ozonisationsprodukten des natürlichen Caryophyllens nur zwei Säuren (die Keto- und die Diketosäure) sowie ein neutraler Körper (der Diketo-aldehyd) von der Formel Ia ableiten lassen. Wir haben daher auch mit der Untersuchung der anderen drei Abbauprodukte begonnen, die von *Semmler* und *Mayer* als Säure $C_8H_{14}O_2$, als Keton $C_{10}H_{18}O$ und als Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ beschrieben wurden, und berichten hier kurz über die beiden neutralen Körper.

Die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ des Ketons können wir bestätigen. *Semmler* und *Mayer* erhielten daraus beim Oxydieren mit Salpeter-

¹⁾ Vgl. zu den Isomerieverhältnissen des Caryophyllengemisches *Helv.* **14**, 410 (1931), ferner *Ramage* und *Simonsen* *Soc.* **1935**, 1581.

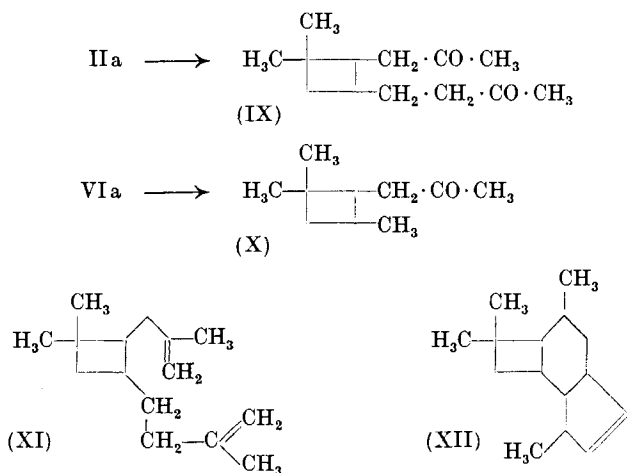
²⁾ Wir weisen auf die Ozonisation der Abietinsäure, *Helv.* **8**, 649 (1925) hin, wobei sogar Abbauprodukte mit 11 und 12 Kohlenstoffatomen entstehen, die ausschliesslich durch Sprengung an gesättigten Stellen des Gerüstes gebildet werden.

³⁾ *Helv.* **14**, 410 (1931).

säure eine Säure $C_8H_{14}O_2$, die wir auch mittels Kaliumpermanganat bereiten konnten. Dagegen erwies sich die Bruttoformel des Diketons nach zahlreichen Analysen des Disemicarbazons als $C_{13}H_{22}O_2$, wömit auch die Analysen des Diketons selbst übereinstimmen. *Semmler* und *Mayer* erhielten schon beim Abbau des Diketons asym. Dimethyl-bernsteinsäure, und wir isolierten jetzt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat reine Caryophyllensäure.

In kleiner Menge konnten wir ferner ein krystallisiertes neutrales Ozonisationsprodukt des Caryophyllengemisches nachweisen, dem die ungefähre Formel $C_{14}H_{22}O_2$ zukommt und das der geringen Ausbeute wegen noch nicht genauer charakterisiert wurde.

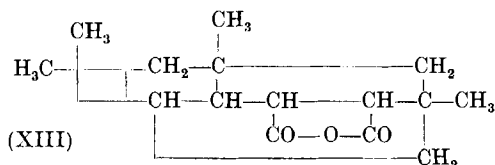
Weder das Keton $C_{10}H_{18}O$, noch das Diketon $C_{13}H_{22}O_2$ lassen sich, ebensowenig wie die Säure $C_8H_{14}O_2$, von der Formel Ia oder irgend einem Isomeren mit gleichem Kohlenstoffgerüst in normaler Weise ableiten. Man müsste zur Erklärung der Bildung des Ketons Kohlendioxydabspaltung aus der Ketosäure $C_{11}H_{18}O_3$ und zu derjenigen des Diketons Kohlendioxydabspaltung aus der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$ annehmen, wonach sich die Formeln IX und X ergeben würden. Es ist aber vorläufig in Erwägung zu ziehen, dass sich das Diketon auch von einem monocyclischen Vertreter der Caryophyllenreihe (XI) $C_{15}H_{26}$ ableiten könnte oder aber von einem bicyclischen Isomeren mit anderer Verteilung der Seitenketten im Sechsrings als in Ia oder c.



Eine wichtige Reaktion des Caryophyllens, nämlich die Bildung des tricyclischen Clovens bei energischer Behandlung mit starken Säuren, lässt sich aus Formeln wie Ia oder c nicht ohne Umlagerungen oder Wanderung von einer Doppelbindung erklären. Wir erhielten bei der Oxydation des Clovens¹⁾ unter Sprengung der Doppelbindung eine Dicarbonsäure $C_{15}H_{24}O_4$, woraus auf die Anwesenheit einer ring-

¹⁾ Helv. 14, 570 (1931).

ständigen CH=CH-Gruppe geschlossen werden muss. Letzteres Produkt war u. a. Anlass für die Aufstellung der Formel Ib durch *Blair*, wonach dem Cloven die Formel XII zukommen könnte. Die Stellung der Seitenketten und der Doppelbindung im Sechsring, sowie der Bau der langen Seitenkette wurde von *Blair*, unter Vernachlässigung der Abbauresultate des Caryophyllens, derart gewählt, dass ohne Umlagerung die Bildung eines Clovens mit ringständiger CH=CH-Gruppe möglich wird, und dass sich das Kohlenstoffgerüst aus einer Farnesolkette aufbauen lässt. *Blair* geht von der Annahme aus, dass sich alle Sesquiterpene von einer Farnesolkette ableiten lassen müssen. Es ist eine Tatsache, dass wir seinerzeit das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpenverbindungen des Cadinen- und des Eudesmoltypus vom Farnesol aus arbeitshypothetisch abgeleitet haben¹⁾ und in der Folge eine Reihe von Beweisen für die Richtigkeit dieses Bauprinzips liefern konnten. Es scheint uns aber keineswegs erlaubt zu sein, a priori für sämtliche Sesquiterpene das gleiche Aufbauprinzip zu folgern, denn in allen anderen Gruppen der Terpene sind Vertreter bekannt, die sich nicht von einer regelmässigen Isoprenkette ableiten, so z. B. Fenchon und Camphen bei den Monoterpenen, Abietinsäure und Dextro-pimarsäure bei den Diterpenen, und schliesslich die pentacyclischen Triterpenverbindungen. Man wird also bei der Aufstellung von arbeitshypothetischen Formeln für ein Sesquiterpen keineswegs auf der Forderung einer regelmässigen Isoprenkette verharren dürfen, wenn sich durchsichtige und unter einwandfreien Bedingungen erzielte Abbauresultate damit nicht vereinbaren lassen. Der Mechanismus der Bildung von Cloven aus Caryophyllen ist vorläufig in seinen Einzelheiten noch nicht diskutierbar. Da diese Isomerisierung mit stark sauren Reagentien bewirkt wird, sind dabei Umlagerungen, wie z. B. Wanderung von Doppelbindungen oder Sprengung des Vierringes (wie bei Pinen), nicht ausgeschlossen. Darüber kann erst eine eingehendere Untersuchung des Clovens Aufschluss geben.



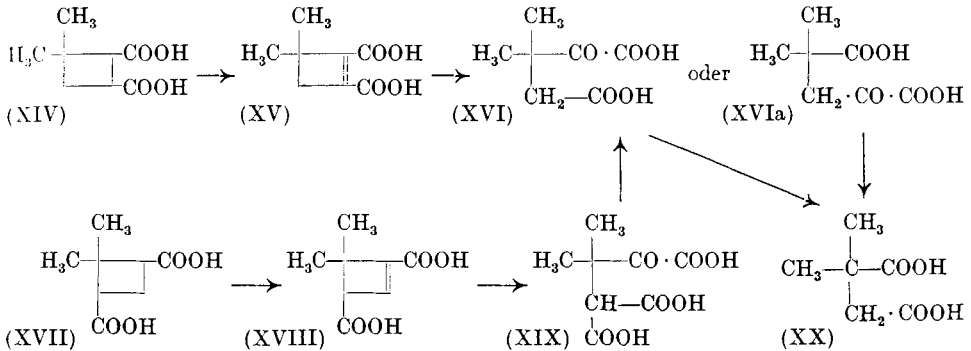
Wir haben seinerzeit ein Additionsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Caryophyllen beschrieben²⁾, welches keine Doppelbin-

¹⁾ Wenn *Blair* schreibt: „It was pointed out by *Ingold* (Ann. Reports 1924, 103) that the sesquiterpene skeleton is not merely composed of three isoprene nuclei, but is, so to speak, a folded farnesol chain“, so übersieht er, dass wir schon in unseren grundlegenden Abhandlungen das Gerüst des Cadinen- und Eudesmoltypus von Farnesol abgeleitet hatten, vgl. Helv. 5, 354, 928 (1922), wo diese Zusammenhänge eingehend durch Formeln erläutert sind.

²⁾ Helv. 18, 229 (1935).

dung mehr aufweist. Diesem merkwürdigen Körper könnte auf Grund der Formel Ia die Konstitution XIII zukommen.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung zur Konstitutionsaufklärung der Nor-caryophyllensäure. Wir haben bei der Oxydation der daraus bereiteten Dehydro-nor-caryophyllensäure asym. Dimethyl-bernsteinsäure erhalten (XX), wonach sich für die Nor-caryophyllensäure Möglichkeit der Formeln XIV und XVII ergab. Die Entstehung eines Anhydrids (Smp. 39°) aus Nor-caryophyllensäure beim Erhitzen



mit Essigsäure-anhydrid und der aus dem Anhydrid durch Verseifung gewonnenen cis-Nor-caryophyllensäure (Smp. 150°) schliesst Formel XVII (Norpinsäure) aus, da sonst cis-Nor-caryophyllensäure mit Norpinsäure identisch sein müsste. *Ramage* und *Simonsen*¹⁾ sehen einen weiteren Beweis für die Formel XIV in der Ozonisation der Dehydrosäure, da sie dabei als Zwischenprodukt eine Ketodicarbonsäure (XVI oder XVIa) erhielten, woraus XX bei weiterer Oxydation gebildet wird. Diese Beweisführung ist aber vorläufig nicht stichhaltig, da gerade aus Dehydro-nor-pinsäure (XVIII) beim Ozonisieren die Ketosäure (XVI), unter Kohlendioxydabspaltung aus dem Zwischenprodukt XIX, zu erwarten ist. Den endgültigen Beweis der Richtigkeit der Formel XIV erbrachte dann kürzlich *H. N. Rydon* durch Synthese der trans- und der cis-Nor-caryophyllensäure²⁾. Die Ketodicarbonsäure (XVI oder XVIa) könnte erst dann für die obige Beweisführung einen Wert gewinnen, wenn sich die Formel (XVIa) als die richtige herausstellen sollte.

Die in dieser Abhandlung besprochenen Abbaureaktionen werden von uns weiter verfolgt.

Experimenteller Teil³⁾.

Zur Aufklärung der cis-Nor-caryophyllensäure (XIV).

Wir hatten früher⁴⁾ mitgeteilt, dass das durch Erhitzen von trans-d-Nor-caryophyllensäure mit Acetanhydrid auf 220° erhaltene

¹⁾ Soc. 1935, 532, 1581 (1935).

²⁾ Vgl. darüber den ersten Abschnitt des Exp. Teils.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Helv. 18, 225 (1935).

cis-Nor-caryophyllensäure-anhydrid vom Smp. 38—39° beim Erhitzen mit Wasser in die cis-Nor-caryophyllensäure vom Smp. 149 bis 150° übergeht. Es folgt hier die Analyse des letzteren Präparats.

3,471 mg Subst. gaben 7,08 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O

C ₈ H ₁₂ O ₄	Ber. C 55,81	H 6,98%
	Gef. „ 55,63	„ 7,09%

H. N. Rydon¹⁾ erhielt die cis-Nor-caryophyllensäure vom Smp. 149—150° synthetisch und konnte das Anhydrid derselben durch Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem oben erwähnten Präparat unseres Anhydrids identifizieren.

Neutrale Produkte von der Ozonisation des Caryophyllens.

Aus 470 g rohen neutralen Spaltprodukten, herrührend von der Ozonisation des Caryophyllens in Eisessig, konnten durch wiederholte fraktionierte Destillationen im *Widmer*-Kolben (und bei den höher siedenden Anteilen im *Ladenburg*-Kolben) folgende Fraktionen abgetrennt werden:

Bei 13 mm: 1) 84—85°, 5 g, 2) 108—122°, 2 g, 3) 122—130°, 5 g, 4) 133—135°, 17 g, 5) 138—142°, 10 g, 6) 145—149°, 6 g; weiter bei 0,5 mm: 7) 108—111°, 53 g, 8) 113 bis 115°, 5 g, 9) 120—124°, 51 g, 10) 128—134°, 32 g, 11) 140—144°, 11 g, 12) 240—245°, 9 g.

Mit steigendem Siedepunkt nimmt die Viskosität und Färbung der Fraktionen zu.

Aus allen Fraktionen versuchte man durch mehrtägiges Stehenlassen mit 2½ Mol alkoholischer Lösung von Semicarbazid-acetat ein krystallisiertes Umsetzungsprodukt zu gewinnen. Aus den Fraktionen 1—7 schieden sich krystalline Niederschläge aus, die filtriert wurden. Alle Mutterlaugen sowie auch die Ansätze von den Fraktionen 8—12 verdunstete man durch Stehenlassen in Porzellschalen. Die Rückstände von den Fraktionen 1—7 waren teilweise fest. Die darin enthaltenen Krystalle konnten durch Filtrieren und Waschen mit einem Lösungsmittel von den amorphen Anteilen befreit werden: bei den Fraktionen 1—5 wurde Petroläther und bei 6 und 7 Äther verwendet. Folgende Zusammenstellung gibt Auskunft über die Mengen der rohen Semicarbazone, sowie deren Schmelzpunkte:

1) 5,8 g, 176—178°, 2) 1,2 g, 158—163°, 3) 2,3 g, 178—184°, 4) 16 g, 179—186°, 5) 14 g, 193—194°, 6) 4 g, 199—201°, 7) 1 g, 211°.

Aus der Fraktion 1 konnte durch Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol-Petroläther sowie aus Benzol ein konstant bei 181° schmelzendes Semicarbazon erhalten werden.

3,320; 3,529; 3,986 mg Subst. gaben 7,615; 8,115; 9,18 mg CO₂ und 2,99; 3,205; 3,60 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₁ ON ₃	Ber. C 62,56	H 10,02%
	Gef. „ 62,55; 62,71; 62,81	„ 10,08; 10,16; 10,34%

¹⁾ J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54, 557 (1935) und private Mitteilung.

Das Semicarbazon aus den Fraktionen 5—7 konnte durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol gereinigt werden. In 1 Liter Alkohol löst sich beim Kochen nur etwa 1 g Semicarbazon auf und zur Wiederabscheidung musste die Lösung auf etwa $\frac{1}{3}$ eingedampft werden. Nach 5 Krystallisationen erzielte man den konstant bleibenden Smp. von 219° , aber erst nach weiterem 5-maligen Umkrystallisieren war das Produkt analysenrein.

3,142; 3,308; 3,392 mg Subst. gaben 6,434; 6,750; 6,936 mg CO_2 und 2,436; 2,545; 2,65 mg H_2O

1,349; 1,301 mg Subst. gaben 0,314; 0,302 cm^3 N_2 (21° , 728 mm)

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_6$	Ber. C 55,56	H 8,64	N 25,92%
	Gef. „ 55,85; 55,65; 55,76	„ 8,68; 8,61; 8,74	„ 25,70; 25,82%

Aus den Zwischenfraktionen (2—4) konnte nach dem Dreieckverfahren eine Trennung in die beiden Semicarbazone vom Smp. 181° und 219° erzielt werden.

Die Umsetzungsprodukte der Fraktionen 8—12 mit Semicarbazid konnten aus Lösungsmitteln nicht krystallisiert werden. Die erhaltenen fast festen Produkte waren stickstoffhaltig und lieferten beim Kochen mit wässriger Oxalsäurelösung wieder Öle von der ursprünglichen Beschaffenheit.

Bei einer anderen Ozonisation wurden die neutralen Produkte noch sorgfältiger fraktioniert destilliert, so dass es gelang, praktisch die ganze Substanz, welche das bei 219° schmelzende Semicarbazon liefert, in einer bei ungefähr 80° (0,07 mm) siedenden Fraktion anzusammeln. Das aus dieser Fraktion bereitete Semicarbazon zeigte gleichen Schmelzpunkt und Analysenwerte wie das oben schon beschriebene Präparat.

3,222; 3,389 mg Subst. gaben 6,60; 6,943 mg CO_2 und 2,51; 2,59 mg H_2O
Gef. C 55,78; 55,87 H 8,72; 8,55%

Bei der gleichen Versuchsreihe krystallisierten aus einer bei etwa 117° (0,15 mm) siedenden Fraktion feine Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus Pentan in Form verfilzter Nadelchen vom Smp. 113° erhalten wurden. Die Substanz gibt keine Färbung mit Tetranitromethan oder Eisen(III)chlorid. Mit Diazomethan tritt keine Umsetzung ein, ebensowenig wird in Eisessiglösung beim Zusatz von Kaliumjodid Jod abgeschieden.

3,073; 3,750 mg Subst. gaben 8,56; 10,43 mg CO_2 und 2,82; 3,38 mg H_2O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 75,6 H 10,1%
Gef. „ 75,97; 75,87 „ 10,27; 10,06%

Monoketon $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (X ?).

4,3 g des bei 181° schmelzenden Semicarbazons wurden mit einer Lösung von 4 g Oxalsäure in 20 cm^3 Wasser 1 Stunde am Wasserbade erwärmt, wonach völlige Spaltung eingetreten war. Es wurde mit Äther ausgezogen und das Lösungsmittel unter Verwen-

dung eines Siedeaufsatzes langsam abdestilliert. Man erhielt 2,3 g des bei 84—85° (12 mm) siedenden Ketons, das nach Kümmel riecht und stark flüchtig ist.

Oxydation. 1,9 g Keton wurden mit einer 3-proz. wässrigen Lösung von 1,3 g Kaliumpermanganat (= 1 Atom Sauerstoff) 8 Tage geschüttelt; da danach noch kaum eine Umsetzung stattgefunden hatte, fügte man etwas Kalilauge zu. Nach 24 Stunden war das Permanganat verbraucht und man versetzte das Gemisch in Abständen von 48 Stunden noch siebenmal mit je 1,3 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat. Das Keton war erst ganz in Lösung gegangen nach Zugabe der letzten Portion des Oxydationsmittels, die nach 4-tägigem Schütteln noch nicht völlig verbraucht war. Man arbeitete durch Versetzen mit Natriumbisulfit und Salzsäure auf und zog die entstandene Säure mit Äther aus. Man erhielt 1,45 g Säure vom Sdp. 108—113° (12 mm). Bei nochmaligem Destillieren trennte man die bei 108—110° siedende Analysenfraktion ab.

3,820 mg Subst. gaben	9,46 mg CO ₂	und	3,30 mg H ₂ O
1,690 mg Subst. verbrauchten	0,124 cm ³	0,1-n. Natronlauge	
C ₈ H ₁₄ O ₂	Ber. C 67,60	H 9,85%	Äquiv.-Gew. 142
	Gef. „ 67,54	„ 9,67%	„ „ 137

Diketon C₁₃H₂₂O₂ (IX ?).

16 g des Semicarbazons vom Smp. 219° wurden mit 18 g Oxalsäure und 90 cm³ Wasser 2 Stunden am Wasserbade erwärmt. Beim Ausziehen mit Äther erhielt man 8,4 g Diketon. Die Analysenfraktion siedete bei 136° (12 mm).

3,201 mg Subst. gaben	8,69 mg CO ₂	und	2,99 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Ber. C 74,28	H 10,48%	
	Gef. „ 74,04	„ 10,45%	

Oxydation. 6,3 g Diketon wurden mit 0,5 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Wasser emulgiert und unter dauerndem Schütteln mit 6,3 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat (= 2 Atome Sauerstoff) in 7 Portionen versetzt. Nach 48 Stunden war das Permanganat jeweils entfärbt. Nach Zugabe der 7. Portion, die nach 5 Tagen noch nicht verbraucht war, arbeitete man so auf wie oben beim Monoketon beschrieben ist. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert. Der dickflüssige Extrakt wurde mit Hexan ausgezogen. Das gelöste Produkt lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel reine bei 81° schmelzende Caryophyllensäure, die durch die Mischprobe identifiziert wurde. Der in Hexan unlösliche Anteil des Säuregemisches wurde mehrmals aus Aceton-Benzol umkrystallisiert, wonach er bei 144° schmolz und durch Mischprobe mit asym. Dimethyl-bernsteinsäure (XX) identifiziert werden konnte.

Über die Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$ (VII a oder b) aus der Ketosäure
 $C_{11}H_{18}O_3$ (VI a oder c).

Das früher¹⁾ beschriebene Destillat der Dicarbonsäure vom Sdp. etwa 175° (0,4 mm) wurde nochmals destilliert, wonach es den unveränderten Siedepunkt zeigte.

3,572 mg Subst. gaben 7,87 mg CO₂ und 2,56 mg H₂O
 $C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,98 H 8,05%
 Gef. „ 60,09 „ 8,03%

300 mg dieser Säure wurden mit 1,5 g Essigsäure-anhydrid acht Stunden auf 200° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Erwärmen im Vakuum vom Essigsäure-anhydrid befreit, wonach man den Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme (bei 80 mm) zersetzte. Das erhaltene Destillat wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die wässrige Suspension des so erhaltenen Ketons reagiert momentan mit wässriger Lösung von Semicarbazid-acetat. Das Semicarbazon (= 35 mg) schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 186—188°.

3,550 mg Subst. gaben 8,02 mg CO₂ und 2,84 mg H₂O
 $C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. C 61,5 H 8,7%
 Gef. „ 61,61 „ 8,92%

Verseifungen.

Methylester der Ketosäure $C_{11}H_{18}O_3$ (VI). 15,32 mg Subst. verbrauchten bei 12-stünd. Kochen mit 6 cm³ 0,1-n. alkohol. Kalilauge 0,754 cm³ derselben.

$C_{12}H_{20}O_3$ Äquiv.-Gew. Ber. 212 Gef. 204

Dimethylester der Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ (IV). 16,17 mg Subst. verbrauchten bei 12-stünd. Kochen mit 6 cm³ 0,1-n. alkohol. Kalilauge 1,255 cm³ derselben

$C_{15}H_{22}O_4$ Äquiv.-Gew. Ber. 133 Gef. 129

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

¹⁾ Helv. 14, 423 (1931).