

## 97. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(59. Mitteilung<sup>1)</sup>).

## Über den oxydativen Abbau des Caryophyllen-Maleinsäure-anhydrid-Addukts

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und L. Werner.

(31. III. 43.)

Das Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und Caryophyllen ist, wie wir kürzlich darlegten<sup>2)</sup>, auf Grund seiner Eigenschaften als das Anhydrid einer zweifach ungesättigten, bicyclischen Dicarbonsäure anzusprechen. Über die weitere Konstitution dieses Additionsproduktes, bzw. über die Vorgänge, welche seiner Bildung aus einer Komponente des Caryophyllen-Gemisches zugrunde liegen, ist bisher nichts Sicheres bekannt.

Wir berichten hier nun über den oxydativen Abbau des Adduktes mit Ozon und Kaliumpermanganat. Vorversuche in dieser Richtung sind von uns schon früher<sup>3)</sup> kurz erwähnt worden. In Bestätigung jener Befunde konnten auch bei der jetzt durchgeführten Ozonisierung grösserer Ansätze keine leicht flüchtigen Spaltprodukte, wie niedermolekulare Aldehyde oder Ketone, erhalten werden. Bei der Zersetzung der in Eisessig-Lösung hergestellten Ozonide bilden sich fast ausschliesslich schwerflüchtige Säuren, die selbst in Form ihrer Methylester im Hochvakuum erst bei Temperaturen über 200° destillierten. Da wir daraus keine krystallisierten Derivate herstellen konnten, versuchten wir, die rohen Ozonisierungsprodukte nun in Soda-Lösung mit Kaliumpermanganat weiter zu oxydieren. Bei vorsichtig geleitetem Abbau gelang es dabei, etwa ein Viertel des Ausgangsmaterials in Form von Säuren mit 8—10 Kohlenstoffatomen zu fassen. Diese wurden als Methylester einer sehr sorgfältigen Fraktionierung mit Hilfe der *Craig'schen* Mikrokolonne<sup>4)</sup> unterworfen.

Die niedrigst siedenden Anteile, welche optisch inaktiv bis schwach rechts drehend waren, gaben nach der Verseifung Oxalsäure als einziges krystallisiertes Produkt. Anschliessend wurde eine Reihe von 13 Fraktionen (A5—9; B1—8) erhalten, bei denen die Refraktion ( $n_D^{20}$ ) von 1,437—1,447 stieg und die spez. Drehung ( $[\alpha]_D$ ) in Methanol zwischen +40 und +53° lag. Diese Konstanten sprachen für das Vorliegen von Nor-caryophyllensäure-dimethylester ( $n_D^{20} = 1,440$ ;  $[\alpha]_D = +57^\circ$ ), bzw. Caryophyllensäure-dimethylester ( $n_D^{20} = 1,445$ ;  $[\alpha]_D = +45^\circ$ ). Auch die Analysenwerte verschiedener Fraktionen zeigten,

<sup>1)</sup> 58. Mitt. Helv. **26**, 905 (1943).<sup>2)</sup> Ruzicka, Plattner und Balla, Helv. **24**, 1219 (1941).<sup>3)</sup> Helv. **24**, 1226 (1941).<sup>4)</sup> L. C. Craig, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 441 (1937).

dass im wesentlichen Gemische homologer Dicarbonester  $C_{10}H_{16}O_4$  und  $C_{11}H_{18}O_4$  vorliegen mussten. Da eine Trennung durch weitere fraktionierte Destillation aussichtslos schien, haben wir die Ester nach *Hardy*<sup>1)</sup> in die Anilide übergeführt. Dabei wurden aus niedriger-siedenden Anteilen, die Dianilide der *d*-trans-Nor-caryophyllensäure und der *d*-trans-Caryophyllensäure, aus höhersiedenden die Dianilide der *d*-trans-Caryophyllensäure und der Homo-caryophyllensäure erhalten. Diese Verbindungen konnten auf Grund ihrer Krystallform, Löslichkeit, spez. Drehung und ihrer Schmelzpunkte durch Vergleich mit unabhängig davon hergestellten Präparaten mit Sicherheit identifiziert werden.

Das Vergleichsprodukt des noch unbekanntes Dianilids (Smp. 178—179°) der *d*-trans-Nor-caryophyllensäure wurde, ausgehend von reiner, krystallisierter Säure (Smp. 122—124°), für welche nach den Untersuchungen von *Rydon*<sup>2)</sup> die trans-Konfiguration feststeht, erhalten.

Auch das zweite, beim Abbau des Adduktes entstehende Dianilid vom Smp. 282° besitzt trans-Konfiguration, da es aus reiner *d*-trans-Caryophyllensäure (Smp. 75—77°,  $[\alpha]_D = +35,3^0$ ) gebildet wird. Wir haben zum Vergleich ferner das Dianilid der cis-Caryophyllensäure, das bei 198—199° schmilzt<sup>3)</sup>, nochmals hergestellt. Es ist jedoch mit keinem der Dianilide aus dem oxydativen Abbau des Adduktes identisch.

Das Dianilid der Homo-caryophyllensäure wurde durch Umsetzung eines frisch destillierten Präparates von Homo-caryophyllensäure-dimethylester mit Anilin-magnesium-jodid erhalten. Wie seinerzeit *Simonsen*<sup>4)</sup> beobachteten auch wir dabei die Bildung von zwei Dianiliden. Ein schwerlösliches vom Smp. 282°, welches *Simonsen* als das Dianilid der trans-Homo-caryophyllensäure betrachtet, erwies sich als zweifellos identisch mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Dianilid der trans-Caryophyllensäure, mit welchem es keine Schmelzpunktserniedrigung gibt. Das leichter lösliche Produkt, das in grösserer Menge entsteht, ist das wahre Dianilid (Smp. 183—184°) der Homo-caryophyllensäure. Es wurde von *Simonsen* als ein Derivat der cis-Homo-caryophyllensäure betrachtet. Da die 3 homologen Dianilide aus einer einheitlichen, krystallisierten Verbindung unter Bedingungen entstanden sind, die das Eintreten einer cis-trans-Isomerisierung als unwahrscheinlich erscheinen lassen, so dürfte allen drei Verbindungen die gleiche Konfiguration zukommen. Es scheint deshalb wahrscheinlich, dass auch das Dianilid vom Smp. 184°, und damit die Homo-caryophyllensäure selbst, trans-Verbindungen sind.

1) Soc. 1936, 398.

2) Soc. 1937, 1340.

3) *Ramage* und *Simonsen*, Soc. 1936, 741.

4) Soc. 1937, 73.

*Rydon*<sup>1)</sup> hat schon früher die Frage aufgeworfen, ob aus der Entstehung der trans-Nor-caryophyllensäure beim Abbau des Caryophyllens auch auf eine trans-Verknüpfung der Ringe im Caryophyllen geschlossen werden dürfe. Später stellte *Simonsen*<sup>2)</sup> fest, dass die rohe Nor-caryophyllensäure, wie sie bei der Oxydation des Caryophyllens mit Salpetersäure erhalten wird, aus einem Gemisch von cis- und trans-Form besteht. Es könnte demnach im Caryophyllen cis-Verknüpfung der Ringe vorliegen und bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure, unter bevorzugter Umlagerung der einen der beiden Carboxyl-Gruppen, in der Hauptsache die rechtsdrehende *d*-trans-Nor-caryophyllensäure entstehen.

Bei der von uns gewählten Arbeitsweise scheint nach allen Erfahrungen eine solche Isomerisierung der Oxydationsprodukte ausgeschlossen. Wir konnten nun einerseits nur Dianilide von trans-Säuren isolieren, und andererseits geht auch aus den spez. Drehungen der erhaltenen Esterfraktionen A5 bis B8 hervor, dass in denselben wesentliche Mengen von cis-Dimethylestern nicht enthalten sein können. Im Caryophyllen-Maleinsäure-anhydrid-Addukt liegt also wohl zweifellos eine trans-Verknüpfung der Ringe vor. Ob dieser Schluss auch für die isomeren Caryophyllene selbst gilt, kann aber erst entschieden werden, wenn einmal genauer bekannt ist, in welcher Weise sich Maleinsäure-anhydrid bei dieser Additionsreaktion überhaupt anlagert. Unter der Annahme, die allerdings nicht streng bewiesen ist, dass die Anlagerung dem normalen Dienschema folgt, käme, wie wir früher<sup>3)</sup> betont haben, als Dienkomponente nur ein monocyclisches Sesquiterpen mit 3 Doppelbindungen in Frage. Die Untersuchung des Adduktes schien deshalb für die Konstitutionsaufklärung der bicyclischen Caryophyllene nicht von Bedeutung. Nachdem nun nachgewiesen wurde, dass beim oxydativen Abbau des Adduktes, ähnlich wie beim direkten Abbau des Caryophyllen-Gemisches, die homologen Caryophyllensäuren entstehen, gewinnt das Addukt für die Caryophyllen-Chemie wieder an Interesse. Auf Grund neuerer Beobachtungen über die Bildung des Additionsproduktes, wobei unter bestimmten Bedingungen bei einigen Caryophyllen-Präparaten fast quantitative Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid erzielt werden konnte, scheint es übrigens wahrscheinlicher, dass die Anlagerung nach dem Prinzip der substituierenden Addition<sup>4)</sup> erfolgt, eine Möglichkeit, die wir schon früher diskutiert haben.

Diese Frage kann vielleicht durch einen vorsichtigen stufenweisen Abbau des Adduktes geklärt werden. Heute scheint es uns jedenfalls noch verfrüht, dem Addukt eine bestimmte Konstitutionsformel zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> Soc. 1937, 1340.

<sup>2)</sup> Soc. 1937, 73.

<sup>3)</sup> Helv. 24, 1228 (1941).

<sup>4)</sup> Vgl. Alder, Pascher und Schmitz, B. 76, 27 (1943).

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### Caryophyllen-Maleinsäure-anhydrid-Addukt.

Das verwendete Addukt wurde nach den früheren Angaben<sup>2)</sup> hergestellt. Da die Reinigung des in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Adduktes bis zum höchsten Schmelzpunkt von 98° sehr verlustreich ist, wurden für die Ozonisationen etwas weniger vollständig gereinigte Präparate vom Smp. 91—94° verwendet.

#### Ozonisierung des Adduktes.

30 g Addukt wurden in 300 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst. Durch die Lösung wurde ein ca. 5-proz. Ozonstrom mit einer Geschwindigkeit von 0,02 Mol Ozon pro Stunde geleitet. Nach etwa 8 Stunden entfärbte die Lösung Brom nicht mehr und absorbierte Ozon nur mehr sehr schwach. Nach 26 Stunden Dauer der Ozonisierung wurde die Lösung mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 8 Stunden auf 60—80° erwärmt. Sie zeigte dann nur mehr sehr schwache Peroxyd-Reaktion. Die Prüfungen auf leichtflüchtige Produkte, wie Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd gaben negative Resultate. Der Eisessig wurde nun im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in saure und neutrale Anteile getrennt. An letzteren waren nur sehr geringe Mengen (0,3 g) entstanden. Sie wurden nicht untersucht.

Aufarbeitung der sauren Anteile: Kleinere Proben der Säuren wurden einerseits mit Methanol und Salzsäure, andererseits mit Diazomethan verestert und der Destillation unterworfen. In beiden Fällen wurden praktisch keine tiefsiedenden Ester erhalten. 75% der rohen Ester destillierten bei ca. 235—260° (ca. 0,5 mm), der Rest bildete einen nicht mehr destillierbaren Rückstand. Die Analyse des Destillats entsprach etwa der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> mit 3 Methoxygruppen. Das Produkt war aber wahrscheinlich nicht einheitlich und liess sich auch nicht in kristallisierte Derivate überführen.

Sdp. ca. 200° (0,5 mm);  $n_D^{20} = 1,4795$

3,748 mg Subst. gaben 8,247 mg CO<sub>2</sub> und 2,616 mg H<sub>2</sub>O

3,184 mg Subst. verbrauchten 7,382 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> Ber. C 60,28 H 7,59 3 OCH<sub>3</sub> 23,36%  
Gef. „ 60,05 „ 7,81 „ „ 23,98%

#### Oxydation der sauren Anteile mit Kaliumpermanganat.

Proben der bei der Ozonisierung erhaltenen rohen Säuren wurden in verdünnter Soda gelöst und mit steigenden Mengen von Kaliumpermanganat bei Temperaturen von 20—50° nachoxydiert. Der Braunstein wurde dann durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung gebracht. Anschliessend wurden die Reaktionsprodukte verestert und die Ester fraktioniert. Neben sehr tiefsiedenden Estern und unverändert hochsiedenden Anteilen wurden so wechselnde Mengen von Estern mittleren Molekulargewichts gewonnen. Die besten Aus-

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Helv. 24, 1229 (1941).

beuten an diesen wertvollen Anteilen erhielten wir bei Verwendung von 2,5 g Kaliumpermanganat auf 1 g roher Säuren und langsamer Oxydation bei Zimmertemperatur, wobei nur gegen Schluss kurz auf 30—40° erwärmt wurde. Die Ausbeute an Esterfraktionen vom Sdp. ca. 50—100° (0,5 mm) betrug dabei etwa 20 % vom Gewicht des verwendeten Adduktes, während etwa die gleiche Gewichtsmenge in Form der hochsiedenden Anteile (Sdp. 200—250°) zurückgewonnen wurde.

Den wichtigsten Teil der Aufarbeitung bildete die sorgfältige Fraktionierung der Methylester. Es standen dazu 5,65 g (Sdp. 50 bis 100°, 0,5 mm) zur Verfügung, die zuerst in 2 Portionen von 3,6 bzw. 2,05 g in 3 Hauptanteile mit folgenden Konstanten getrennt wurden:

- A. Sdp. (0,5 mm) bis 75°;  $n_D^{20} = 1,429-1,441$   
 B. „ „ 75—100°;  $n_D^{20} = 1,444-1,448$   
 C. „ „ über 100°.

Zur weiteren Fraktionierung von A und B wurde eine Mikrokolonne nach *Craig*<sup>1)</sup> benützt. Der Anteil C wurde nicht näher untersucht.

Fraktionierung des Anteils A (1,84 g).  
 Druck 6 mm

Nr.	Ölbad Temp.	Mantel Temp.	Gewicht	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{21}$ in Methanol	Bemerkungen
A 1	bis 110°	70°	160 mg	1,4214	0°; c=0,91	} Verseifung
2	„ 113°	80°	210 „	1,4234		
3	„ 115°	80°	190 „	1,4257	+ 13,3°; 1,13	
4	„ 120°	90°	220 „	1,4304		
5	„ 125°	90°	180 „	1,4369	+ 49,7°; 2,11	Analyse
6	„ 130°	100°	170 „	1,4399		Anilid
7	„ 135°	110°	180 „	1,4409	+ 50,0°; 2,08	
8	„ 140°	120°	310 „	1,4419		Analyse
9	„ 140°	120°	110 „	1,4439	+ 44,0°; 1,07	

Fraktionierung des Anteils B (1,80 g).  
 Druck 0,5 mm

Nr.	Ölbad Temp.	Gewicht	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{21}$ in Methanol	Bemerkungen
B 1	90—92°	110 mg	1,4418	+ 53,2°; c = 3,42	
2	bis 92°	160 „	1,4434		
3	„ 96°	180 „	1,4448	+ 44,1°; 2,79	Analyse
4	„ 100°	170 „	1,4459		
5	„ 100°	230 „	1,4459	+ 43,5°; 5,75	Analyse
6	„ 100°	250 „	1,4465		Anilid
7	„ 105°	230 „	1,4470		Anilid
8	„ 105°	220 „	1,4470	+ 40,8°; 4,36	Analyse

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 441 (1937).

Nor-caryophyllensäure-dimethylester	$C_{16}H_{16}O_4$	Ber. C 59,98	H 8,05%
Caryophyllensäure-dimethylester	$C_{11}H_{13}O_4$	„ „ 61,66	„ 8,47%
Homo-caryophyllensäure-dimethylester	$C_{12}H_{20}O_4$	„ „ 63,13	„ 8,83%

Fraktion A 5:

3,770 mg Subst. gaben 8,161 mg  $CO_2$  und 2,658 mg  $H_2O$   
Gef. C 59,08 H 7,89%

Fraktion A 8:

4,075 mg Subst. gaben 8,979 mg  $CO_2$  und 2,995 mg  $H_2O$   
Gef. C 60,13 H 8,22%

Fraktion B 3:

4,122 mg Subst. gaben 9,213 mg  $CO_2$  und 3,123 mg  $H_2O$   
Gef. C 60,99 H 8,48%

Fraktion B 5:

4,028 mg Subst. gaben 8,982 mg  $CO_2$  und 3,043 mg  $H_2O$   
Gef. C 60,85 H 8,45%

Fraktion B 8:

3,638 mg Subst. gaben 8,209 mg  $CO_2$  und 2,801 mg  $H_2O$   
Gef. C 61,58 H 8,62%

### Herstellung der Anilide.

Da aus verschiedenen Esterfraktionen keine krystallisierten Säuren erhalten werden konnten, wurden ausgehend von einigen Esterfraktionen nach *Hardy*<sup>1)</sup> die Anilide hergestellt.

Fraktion A 6. 85 mg der Fr. A 6 ergaben ein in Äther fast unlösliches und ein in diesem Lösungsmittel leicht lösliches Anilid. Das letztere (65 mg) wurde aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 178—179°.

Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum sublimiert.

3,818 mg Subst. gaben 10,408 mg  $CO_2$  und 2,320 mg  $H_2O$

$C_{20}H_{22}O_2N_2$  Ber. C 74,51 H 6,88%

Gef. „ 74,40 „ 6,80%

$[\alpha]_D^{22} = +165^\circ$  (c = 1,03 in Chloroform)

Das Präparat ist identisch mit dem weiter unten beschriebenen Dianilid der *d*-trans-Nor-caryophyllensäure, mit dem es keine Schmelzpunktserniedrigung gibt.

Das zweite, in Äther unlösliche Anilid (20 mg) war identisch mit dem Dianilid vom Smp. 282° der *d*-trans-Caryophyllensäure.

Fraktion B 6 und B 7. 400 mg dieser vereinigten Fraktionen gaben 290 mg in Äther unlösliches und 130 mg eines ätherlöslichen Anilids.

a) Das erstere wurde zur Reinigung mit Alkohol ausgekocht, dann im Hochvakuum sublimiert und schliesslich aus Cyclohexanon umkrystallisiert. Smp. 282—83°.

Zur Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum sublimiert.

3,870 mg Subst. gaben 10,635 mg  $CO_2$  und 2,490 mg  $H_2O$

$C_{21}H_{24}O_2N_2$  Ber. C 74,97 H 7,19%

Gef. „ 74,99 „ 7,20%

$[\alpha]_D^{51,0^\circ} = +22^\circ$  (c = 1,19 in Pyridin)

<sup>1)</sup> Soc. 1936, 398.

Das Produkt ist identisch mit dem Dianilid der *d*-trans-Caryophyllensäure. Mischschmelzpunkt.

b) Das zweite, leicht ätherlösliche Anilid aus diesen Esterfraktionen wurde aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Smp. 183—184°.

Zur Analyse wurde sublimiert.

3,846 mg Subst. gaben 10,618 mg CO<sub>2</sub> und 2,553 mg H<sub>2</sub>O  
 2,900 mg Subst. gaben 0,214 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 726 mm)  
 C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 75,40 H 7,48 N 8,00%  
 Gef. „ 75,34 „ 7,43 „ 8,18%

$$[\alpha]_D^{23} = -73,6^\circ \quad (c = 1,40 \text{ in Chloroform})$$

Das Produkt ist identisch mit dem Dianilid der Homo-caryophyllensäure.

#### Derivate der *d*-trans-Nor-caryophyllensäure.

Ein aus Benzol-Petroläther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiertes Präparat von *d*-trans-Nor-caryophyllensäure zeigte folgende Konstanten (Smp. 122—124,5°):

$$[\alpha]_D^{15} = +91,8^\circ \quad (c = 2,80 \text{ in Benzol})$$

$$[\alpha]_D^{15} = +89,0^\circ \quad (c = 2,98 \text{ in Chloroform})$$

Weiteres Umkrystallisieren änderte weder den Schmelzpunkt noch die spez. Drehung.

Zur Analyse wurde 4 Stunden bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

3,878 mg Subst. gaben 7,917 mg CO<sub>2</sub> und 2,459 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 55,80 H 7,03%  
 Gef. „ 55,71 „ 7,10%

Methylester, Präparat a: aus obiger Säure mit Diazomethan.

$$n_D^{15} = 1,4415; [\alpha]_D^{15} = +57,5^\circ; \quad (c = 7,44 \text{ in Benzol})$$

Methylester, Präparat b: aus früheren Untersuchungen frisch destilliert.

$$\text{Sdp. } 100^\circ (14 \text{ mm}); n_D^{20} = 1,4400; [\alpha]_D^{20} = +59,5^\circ \quad (c = 4,92 \text{ in Methanol})$$

In Substanz:  $\alpha_D = +48,6$  (Schichtdicke 1 dm)

Dianilid: (aus dem Dimethylester Präparat a) Smp. 178—179°.

$$[\alpha]_D^{15} = +170^\circ \quad (c = 1,03 \text{ in Chloroform})$$

$$[\alpha]_D^{15} = +81,3^\circ \quad (c = 1,34 \text{ in Pyridin})$$

Dianilid: (aus Dimethylester Präparat b).

Aus 600 mg dieses Esters wurden 630 mg eines Dianilids erhalten, das nach Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 178—179° schmolz.

Zur Analyse wurde zweimal sublimiert.

3,652 mg Subst. gaben 9,991 mg CO<sub>2</sub> und 2,224 mg H<sub>2</sub>O  
 3,922 mg Subst. gaben 0,312 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 727 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,51 H 6,88 N 8,69%  
 Gef. „ 74,66 „ 6,81 „ 8,84%

$$[\alpha]_D^{22} = +178^\circ \quad (c = 1,19 \text{ in Chloroform})$$

#### Derivate der *d*-trans-Caryophyllensäure.

Ein altes Präparat von Caryophyllensäure-dimethylester zeigt nach erneuter Destillation folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 85^\circ (0,5 \text{ mm}); n_D^{20} = 1,4442; [\alpha]_D^{22} = +44,5^\circ \quad (c = 4,27 \text{ in Methanol})$$

Das daraus hergestellte Dianilid schmolz bei 281—283°.

$$[\alpha]_D^{51,5} = +19^{\circ} \text{ (c = 1,07 in Pyridin)}$$

3,77; 3,852 mg Subst. gaben 10,396; 10,611 mg CO<sub>2</sub> und 2,441; 2,501 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,97	H 7,19%
	Gef. „ 75,25; 75,18	„ 7,24; 7,27%

Ein älteres Caryophyllensäure-Präparat wurde zuerst über das Kaliumsalz gereinigt und dann 8mal aus Benzol-Petroläther umkry- stallisiert. Smp. 75—77°.

3,874 mg Subst. gaben 8,208 mg CO<sub>2</sub> und 2,679 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 58,05	H 7,58%
	Gef. „ 57,82	„ 7,74%

$$[\alpha]_D^{21} = +35,3^{\circ} \text{ (c = 6,0 in Benzol)}$$

65 mg der Säure wurden mit Diazomethan verestert und dann destilliert.

$$[\alpha]_D^{15} = +41,3^{\circ} \text{ (c = 4,12 in Methanol)}$$

$$[\alpha]_D^{15} = +44,7^{\circ} \text{ (c = 3,20 in Benzol)}$$

Dieser Ester wurde in der beschriebenen Weise ins Dianilid über- geführt, das den Smp. 282° zeigte.

#### Derivate der cis-Caryophyllensäure.

1,82 g des obigen trans-Caryophyllensäure-Präparates wurden durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das cis-Anhydrid verwand- elt und daraus durch Kochen mit Wasser die cis-Säure erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 74—75° schmolz.

$$[\alpha]_D^{21} = -45,3^{\circ} \text{ (c = 5,03 in Benzol)}$$

Der daraus mit Diazomethan hergestellte Methylester zeigte fol- gende Konstanten.

Sdp. 85° (0,5 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4465; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -36,3° (c = 3,86 in Benzol)

Das Dianilid schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petrol- äther bei 198—199°.

$$[\alpha]_D^{20} = -161^{\circ} \text{ (c = 1,04 in Chloroform)}$$

Zur Analyse wurden zweimal sublimiert.

3,704 mg Subst. gaben 10,167 mg CO<sub>2</sub> und 2,356 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,97	H 7,19%
	Gef. „ 74,91	„ 7,12%

#### Derivate der Homo-caryophyllensäure.

Verwendet wurde ein frisch destilliertes Präparat von Homo- caryophyllensäure-dimethylester, das folgende Konstanten zeigte:

Sdp. 73° (0,5 mm); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4517; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +43,1° (c = 3,04 in Methanol)

3,914 mg Subst. gaben 9,080 mg CO<sub>2</sub> und 3,106 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 63,13	H 8,83%
	Gef. „ 63,31	„ 8,88%

Bei der Umsetzung von 250 mg dieser Fraktion wurden erhalten:  
30 mg Caryophyllensäure-dianilid Smp. 282—283°.

3,872; 3,697 mg Subst. gaben 10,648; 10,165 mg CO<sub>2</sub> und 2,473; 2,365 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,97 H 7,19%  
Gef. „ 75,05; 75,03 „ 7,15; 7,16%

110 mg Homo-caryophyllensäure-dianilid. Smp. 183—184°.

$[\alpha]_D^{22} = -71,4^{\circ}$  (c = 1,36 in Chloroform)

Zur Analyse wurde zweimal sublimiert.

3,865; 3,804 mg Subst. gaben 10,667; 10,519 mg CO<sub>2</sub> und 2,577; 2,577 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 75,40 H 7,48%  
Gef. „ 75,32; 75,46 „ 7,46; 7,58%

570 mg Dianilid wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, 1 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 1 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Stunden gekocht. Bei der Aufarbeitung wurden 280 mg Säure erhalten, die zur Reinigung im Hochvakuum destilliert wurden. Die Säure konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

$[\alpha]_D^{15} = +105^{\circ}$  (c = 2,52 in Benzol)

3,975 mg Subst. gaben 8,708 mg CO<sub>2</sub> und 2,813 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 59,98 H 8,05%  
Gef. „ 59,78 „ 7,92%

Dimethylester: Die Säure wurde mit Diazomethan verestert.

Sdp. (0,5 mm) 90°;  $n_D^{20} = 1,4514$

$[\alpha]_D^{15} = +50,0^{\circ}$  (c = 3,56 in Benzol)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren H. Gubser und W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---