

- [23] H. WYLER, M. E. WILCOX & A. S. DREIDING, *Helv.* **48**, 361 (1965).
 [24] E. G. V. PERCIVAL, *Quart. Rev.* **3**, 369 (1949).
 [25] R. B. DUFF & E. G. V. PERCIVAL, *J. chem. Soc.* **1941**, 830; E. G. V. PERCIVAL, *ibid.* **1945**, 119.
 [26] R. JOHNSTONE & E. G. V. PERCIVAL, *J. chem. Soc.* **1950**, 1994; T. G. KANTOR & M. SCHUBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 152 (1957).
 [27] H. OHLE, *Biochem. Z.* **131**, 601 (1922); **136**, 436 (1923).
 [28] T. SODA & W. NAGAI, *J. chem. Soc. Japan* **56**, 1258 (1935).
 [29] CH. WUNDERLY, G. SCHNEIDER & F. HUGENTOBLE, *Compt. rend. 3. Congrès International et Européen d'Hématologie, Rome 1951*; CH. WUNDERLY, *Chimia* **7**, 145 (1953).
 [30] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **167**, 864 (1951).
 [31] G. W. PUCHER, L. C. CURTIS & H. B. VICKERY, *J. biol. Chemistry* **123**, 61 (1938).
 [32] H. WAGNER, *Microchim. Acta* **1957**, 19.

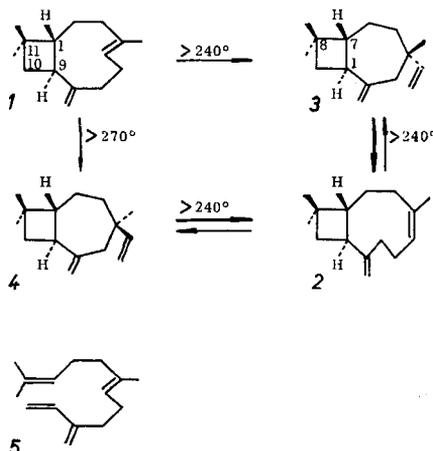
60. Thermische Umlagerungen der Caryophyllene

von G. Ohloff, G. Uhde und K. H. Schulte-Elte

(13. I. 67)

(-)-Caryophyllen (**1**) [1] neigt ebenso wie (-)-*iso*-Caryophyllen (**2**) bereits beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 240° zu verschiedenartigen intramolekularen Umlagerungen.

Im Temperaturbereich bis 260° entsteht aus **1** sowohl in kondensierter als auch in gasförmiger Phase als erstes Isomerisierungsprodukt das bisher unbekannte Bicyclo[5.2.0]nonan-Derivat **3**, das jedoch schon unter Bildungsbedingungen in einer reversiblen Folgereaktion zum (-)-*iso*-Caryophyllen (**2**) [2] umgelagert wird. **2** isomerisiert sich dann seinerseits in einer weiteren, ebenfalls reversibel ablaufenden Reaktion zu



dem diastereomeren Bicyclo[5.2.0]nonan-Derivat **4**. Die Gleichgewichte dieser Sekundärreaktionen stellen sich in diesem Temperaturbereich bei 82% *iso*-Caryophyllen (**2**), 10% Bicyclo[5.2.0]nonan-Derivat **3** und 8% seines Diastereomeren **4** ein. Eine Rückbildung der Ausgangsverbindung **1** konnte nicht beobachtet werden.

Eine Umlagerung von **1** unmittelbar zu **4** zeigt sich erst oberhalb 270°. Gleichzeitig treten jedoch bei Ausführung der Reaktion in kondensierter Phase höhermolekulare Verbindungen stärker in Erscheinung, die bei weiterer Temperatursteigerung auf ca. 290° bereits den Hauptteil der Reaktionsprodukte ausmachen. Die daher im Temperaturbereich über 270° ausschliesslich in der Gasphase ausgeführten thermischen Umlagerungen von **1** bzw. **2** führten zu den in der Tabelle 1 zusammengestellten, temperaturabhängigen Gleichgewichtskonzentrationen der Verbindungen **2**, **3** und **4**.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonzentrationen der Verbindungen **2**, **3** und **4** in der Gasphase (Pyrolyserohr, 15 Torr) in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur ($\pm 5^\circ$)	2	3	4
250°	82	10	8 ¹⁾
270°	81	10	9 ¹⁾
300°	79	11	10
350°	74	13	13
390°	70	14,5	15,5
450°	65	17	18

Aus den oberhalb 270° gewonnenen Pyrolysaten isolierten wir ausserdem das bekannte *trans*- β -Farnesen (**5**) [3] [4] [5], sowie ein bicyclisches Isomeres mit noch unbekannter Konstitution.

Unter den von uns zur Ausführung präparativer Ansätze gewählten Pyrolysebedingungen – Durchleiten der Dämpfe von **1** unter 15 Torr durch ein von aussen beheiztes Quarzrohr (80 cm Länge) mit einer Verweilzeit von ca. 0,5–1 Sek. in der heissen Zone – traten niedere Spaltprodukte praktisch erst ab ca. 400° in Erscheinung. Die prozentuale Zusammensetzung der unter diesen Bedingungen erhaltenen Pyrolysate, einschliesslich der bisher nicht identifizierten Reaktionsprodukte, ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. Prozentuale Zusammensetzung der aus **1** zwischen 280° und 500° erhaltenen Pyrolysate

Temperatur	1	2	3	4	5	X ²⁾	Y ³⁾
280°	99	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
300°	98	<0,1	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
320°	95	1	3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
350°	92	1	4	1	1	1	<0,1
380°	87	3,5	4	2	1	2	<0,1
390°	86	3,5	4	2	1,5	2	1
410°	81	4,5	5,5	2,5	2	3	1
430°	72	6	8	4	2	6	2
450°	35,5	27,5	11	8	4	8,5	5
480°	30	31	9,5	7	4,5	8	10
500°	12	12	4	4	4	5	59

Zur Strukturermittlung der Umlagerungsprodukte. Die IR.-Spektren der Pyrolyseprodukte **3** und **4** sind praktisch deckungsgleich und weisen starke Absorptionen im

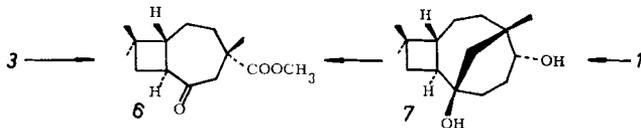
¹⁾ Diese Umsetzungen wurden in der Gasphase im geschlossenen Rohr ausgeführt (vgl. exp. Teil).

²⁾ Das dem Pik X der Figur (S. 566) entsprechende bicyclische Isomere.

³⁾ Nicht isolierte Isomerisierungs- und Spaltprodukte.

Bereich einer semicyclischen Doppelbindung um 880 cm^{-1} und denjenigen einer Vinyl Doppelbindung bei 910 und 995 cm^{-1} auf. Scharfe und starke Banden bei 1640 und 3080 cm^{-1} sind gemeinsame Merkmale für beide Doppelbindungen. In den ähnlichen NMR.-Spektren erkennt man bei beiden Verbindungen **3** und **4** das *ABX*-System der Vinyl Doppelbindung mit seinen 8 Signalen zwischen $4,78$ und $6,1$ ppm, während das Quasi-Dublett der endständigen Doppelbindung sein Zentrum bei $4,55$ ppm aufweist. 9 Methylprotonen erscheinen als scharfes Singulett bei $1,0$ ppm, was durch die geminale Anordnung von 2 CH_3 -Gruppen und einer tertiären CH_3 -Gruppe bedingt ist. Die relative Intensität des Molekular-Ions im Massen-Spektrum beträgt im Falle von **3** 3%, bei **4** 2%. Das Signal des Ions *m/e* 189 zeigt die Abspaltung der Methylgruppe an der Vinyl Doppelbindung an. Als Hauptfragment tritt in beiden Verbindungen der *m/e*-Wert 93 auf. Bis auf geringe Unterschiede in der Intensität ihrer Signale sind die Massen-Spektren der beiden Verbindungen **3** und **4** gleich. Diese spektroskopischen Befunde weisen die beiden Pyrolyseprodukte **3** und **4** als ein Diastereomerenpaar aus.

Die Ozonisation des bicyclischen Kohlenwasserstoffes **3** lieferte über die Stufen des entsprechenden Ketoaldehyds und der Ketosäure den Ketoester **6**, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 170° schmolz. BARTON, BRUUN & LINDSEY [6] hatten von dem Abbauprodukt des Glykols **7** ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Keto-4,8,8-trimethyl-bicyclo[5.2.0]nonan-4-carbonsäure-methylesters (Smp. $169\text{--}170^\circ$) gewonnen, das sowohl nach papier- und dünnschicht-chromatographischem Vergleich als auch durch Misch-Smp. mit dem Derivat des aus **3** gewonnenen Ketoesters **6** identisch war⁴⁾.



Mechanistische Betrachtungen [6] über die Bildungsweise von Glykol **7** aus **1** über (-)-Epoxy Caryophyllen [7] und die Kenntnis der absoluten Konfiguration von (-)- β -Caryophyllenalkohol [8] weisen daher dem Ketoester die Konstitution **6** zu. Dementsprechend werden die durch thermische Umlagerung aus (-)-Caryophyllen gewonnenen diastereomeren Bicyclo[5.2.0]nonan-Verbindungen vollständig durch die Formeln **3** und **4** beschrieben.

(-)-*iso*-Caryophyllen (**2**) [2] und *trans*- β -Farnesen (**5**) [5]⁵⁾ wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Für das dem letzten Pik der Figur (S. 566) entsprechende Pyrolyseprodukt **X** weisen Absorptionen im IR.-Bereich bei 818 und 1665 cm^{-1} auf das Vorliegen trisubstituierter Doppelbindungen in der Molekel hin. Anzeichen für eine andere Art von Äthylenbindungen waren spektroskopisch nicht zu erkennen. In seinem NMR.-Spektrum integriert sich ein kompliziertes Signal um 5 ppm zu 2 Protonen. Sie repräsentieren die Vinylwasserstoffe zweier trisubstituierter Doppelbindungen. Wie das Signal bei $1,65$ ppm ausweist, trägt eine davon eine Methylgruppe. Im Vergleich mit den Auf-

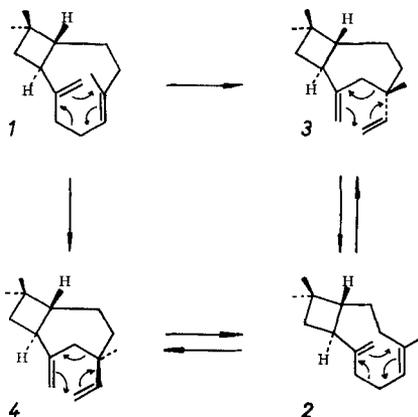
⁴⁾ Wir danken Herrn Professor BARTON für die Überlassung der Vergleichssubstanz.

⁵⁾ Wir danken Herrn Professor Dr. NAVES für die Überlassung der Vergleichssubstanzen.

nahmen von **1** ($^{\text{H}}\text{C}=\text{CH}_2 = 1,6 \text{ ppm}$) und **2** ($^{\text{H}}\text{C}=\text{CH}_2 = 1,65 \text{ ppm}$) hätte man dieser Doppelbindung dann die *cis*-Anordnung zuzuschreiben. Zwei weitere geminal angeordnete Methylgruppen liegen bei 0,92 ppm. Die Aufspaltung in ein Dublett kennzeichnet sie als magnetisch nicht äquivalent, wodurch sie sich von den Methylgruppen am Cyclobutanring der Verbindungen **1–4** unterscheiden. Das Massen-Spektrum zeigt ein ausserordentlich stabiles Molekular-Ion ($M^+ 204$) mit der relativen Intensität von 34,7%.

Diskussion der Umlagerungsmechanismen. Der Molekelbau des Caryophyllens (**1**) weist in der 1,5-Anordnung seines Doppelbindungssystems einerseits und in dem durch die semicyclische Äthylenbindung aktivierten Cyclobutanring andererseits zwei für thermische Umlagerungen besonders geeignete Strukturelemente auf.

Wie Modellbetrachtungen zeigen, kann sich in **1** eine spannungsarme Konformation ausbilden, in der beide Doppelbindungen eine auf Bindungsabstand angenäherte Lage einnehmen. Dieses stellt eine der sterischen Voraussetzungen für eine Valenzisomerisierung im Sinne einer COPE-Umlagerung dar, bei der hier im Übergangszustand eine Sechs-Zentren-Anordnung [9] vorliegt.



Damit übereinstimmend erfolgt bereits um 240° eine Umlagerung unter ausschliesslicher Bildung des Bicyclo[5.2.0]nonan-Derivates **3** mit der 4*S*-Chiralität. Dem entspricht auch unsere Beobachtung, dass der Übergang von **1** nach **3** reversibel ist, da bei Einsatz von **3** das Caryophyllengerüst zurückgebildet wird. Dabei entsteht allerdings die energetisch günstigere *cis*-Doppelbindung des (-)-*iso*-Caryophyllens (**2**).

Gegenüber Caryophyllen erlaubt die Struktur des *iso*-Caryophyllens die Einstellung von zwei Konformeren⁶⁾, die – wie Modellbetrachtungen zeigen – beide die Ausbildung eines für die COPE-Umlagerung notwendigen, sterisch geordneten Übergangszustandes des 1,5-Diensystems ermöglichen. In beiden Fällen können dabei die 6 an der Umlagerung beteiligten Zentren die energetisch günstigere Sesselkonformation (4-Zentren-Übergang) einnehmen [9]. Tatsächlich lagert sich **2** bereits wenig oberhalb 240° sowohl in **3** als auch in **4** um. Die Tatsache, dass **2** im thermischen Gleichgewicht

⁶⁾ Während z. B. die Epoxydation von Caryophyllen [10] zu einem Epoxy-Derivat führt, liefert *iso*-Caryophyllen glatt zwei diastereomere Oxydationsprodukte [11]. Ebenso kennt man von **1** nur ein Nitrosochlorid, während von **2** zwei diastereomere Formen existieren [12].

mit **3** und **4** stark überwiegt, ist insofern überraschend, als man bisher bei 1,5-Dien-systemen in mittleren Ringen mit der Möglichkeit zur COPE-Umlagerung die Gleichgewichtseinstellung fast vollständig auf der Seite der spannungsärmeren, kleineren Ringe gefunden hatte⁷⁾ 8).

Für die unter gleichen Bedingungen erfolgende Rückbildung des *iso*-Caryophyllens aus den Diastereomeren **3** und **4** ist ebenso ein cyclischer Elektronentransfer anzunehmen, der hier jedoch sowohl einen Vier-Zentren- als auch einen Sechs-Zentren-Übergangszustand durchlaufen kann.

Die praktisch erst oberhalb 275° einsetzende Bildung von höhermolekularen Reaktionsprodukten kann auf das hier entstehende Farnesen zurückgeführt werden. Es weist jedoch auch auf das mögliche Auftreten freier Radikale hin, so dass eine Gleichgewichtseinstellung zwischen **2**, **3** und **4** bei höheren Temperaturen über allylische Diradikale möglich erscheint [17]. Eine Abgrenzung der beiden Umlagerungstypen voneinander wird erst nach Abschluss unserer kinetischen Untersuchungen möglich sein.

Das in den Pyrolysaten auftretende *trans*- β -Farnesen (**5**) verdankt seine Entstehung einer Fragmentierungsreaktion des Cyclobutanringes, wie sie an analogen Verbindungen mehrfach in der Literatur beschrieben worden ist⁹⁾.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die Analysen führte unser mikroanalytisches Laboratorium aus.

Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgten mit einem Aerograph-Gas-Chromatographen der Firma WILKENS, Modell A-700 Autoprep.

Die Anfertigung der Gas-Chromatogramme (GC.) wurde mit dem Laboratoriumsgerät (System Dr. E. PALLUY, Fa. FIRMENICH & CIE.) Typ 59 T vorgenommen. Bedingungen: 3 m Carbowach-Kolonne (Chromosorb W), 150° und 200° Säulentemp., Trägergasgeschwindigkeit 40 ml Helium/Min., R_t = Retentionszeit.

Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer, Modell A-21, Kochsalz-Optik aufgenommen; feste Substanzen mittels der KBr-Pressetechnik, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten.

Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren (NMR.) diente ein VARIAN-A-60-Spektrometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Normalerweise wurden die Spektren in 3- bis 5-proz. CCl₄-Lösung unter Zusatz von Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard aufgenommen. Die Signale sind in ppm angegeben worden. Signale bedeuten: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett, *b* = breit (nicht strukturiert).

Die Massen-Spektren (MS.) wurden mit Hilfe eines ATLAS-CH-4-Gerätes angefertigt. Einlass-temperatur 150°, Ionenquellen-Temperatur ca. 250°, Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

Die NMR.- und MS.-Spektren wurden von Dr. B. WILLHALM aufgenommen und interpretiert.

Die Dünnschicht-Analysen (DS.) stammen aus dem Laboratorium von Dr. E. SUNDT.

1. Gasphasenpyrolyse des (–)-Caryophyllens (1) im Pyrolyserohr. – Die verwendete Pyrolyseapparatur [20] bestand aus einem doppelt tubulierten Verdampfungskolben mit Dosier-

7) Es wurden u. a. folgende Übergänge bekannt: a) Cyclodecadien-(1,5) $\xrightarrow{\sim 100\%}$ Divinylcyclohexan [13]; b) Germacron $\xrightarrow{\sim 100\%}$ Pyrogermacron [14]; Cyclononadien-(1,5) $\xrightleftharpoons[5\%]{95\%}$ *cis*-Divinylcyclopentan [15].

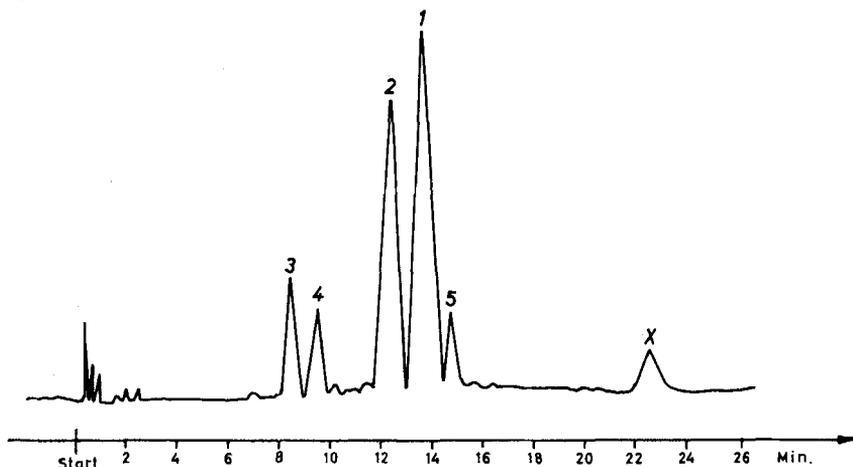
8) Über nichtklassische Spannung in mittleren Ringen vgl. [16].

9) Vgl. z. B. die Umlagerung von β -Pinen in Myrcen [18].

trichter und aufsteigendem, stufenlos beheizbaren Quarzrohr (80 cm Länge), das abgewinkelt absteigend über einen Intensivkühler in einer CO₂/Aceton gekühlten Falle endete. Temperaturkonstanz: $\pm 5^\circ$. Eingestellter Innendruck von 12–15 Torr, der über einen Rezipienten von ca. 100 l konstant gehalten wurde.

Zu den Umsetzungen gab man jeweils 50 ml reines, aus Nelkenöl-Vorläufen durch fraktionierte Destillation gewonnenes (-)-Caryophyllen (**1**) ($[\alpha]_D^{20} = -13,0^\circ$; $d_{20} = 0,9024$; $n_D^{20} = 1,4989$) tropfenweise innerhalb von 60 Min. in den auf ca. 180–200° gehaltenen Verdampfungskolben. Geschätzte Verweilzeit in der heissen Zone: ca. 0,5 s. Die bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 280–500° aufgefangenen Pyrolysate wurden gas-chromatographisch an einer 5 m langen Glaskolonne (stationäre Phase: 30% Carbowachs 20 M auf Chromosorb; Trägergas; 140 ml He/Min.; Säulentemp. 150°) analysiert. Die ermittelten Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt worden. Ein merklicher Umsatz war hierbei erst ab ca. 300° zu beobachten. Polymere Produkte traten dabei praktisch nicht in Erscheinung.

2. Reindarstellung der Pyrolyseprodukte. – Aus dem bei 450° aufgefangenen Pyrolysat (vgl. sein durch die Figur wiedergegebenes Gas-Chromatogramm) wurden die folgenden Verbindungen auf präparativ-gas-chromatographischem Wege (Bedingungen wie oben angegeben) rein abgetrennt:



Gas-Chromatogramm des aus **1** bei 450° erhaltenen Pyrolysates

a) (4S)-(+)-4,8,8-Trimethyl-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]non-2-en (**3**). Pik 1 der Figur mit $R_t = 8,4$ Min.: $[\alpha]_D^{20} = +88^\circ$; $n_D = 1,4888$; $d_{20} = 0,8847$. – IR.-Spektrum: 3080, 1640 und 880 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 3080, 995 und 910 cm^{-1} (Vinyl-Gruppierung). – NMR.-Spektrum: $\text{H} \text{---} \text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 5,84$ ppm ($J_{AX} + J_{BX} = 28$ cps); $\text{H} \text{---} \text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 4,78\text{--}5,15$ ppm (*m*); $\text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 4,42$ ppm (*m*) und 4,64 ppm (*m*); $3\text{-CH}_3 = 1,0$ ppm (*s*). – MS.-Spektrum: M^+ 204 (4,0%); *m/e*: 189 (13,6%), 175 (6,6%), 161 (23,8%), 148 (18,7%), 133 (56,6%), 119 (28,3%), 105 (44,5%), 93 (100%), 79 (56,0%), 69 (76,2%), 55 (37,4%), 41 (84,7%), 27 (20,1%).

Zur Identifikation der Struktur **3** auf Grund chemischer Reaktionen vgl. weiter unten.

b) (4R)-(+)-4,8,8-Trimethyl-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]non-2-en (**4**). Pik 2 der Figur mit $R_t = 9,5$ Min.: $[\alpha]_D^{20} = +6,2^\circ$; $d_{20} = 0,8872$; $n_D = 1,4895$. Sein IR.-Spektrum ist praktisch mit der Aufnahme desjenigen von **3** identisch. – NMR.-Spektrum: $\text{H} \text{---} \text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 5,83$ ppm ($J_{AX} + J_{BX} = 27,5$ cps); $\text{H} \text{---} \text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 4,7\text{--}5,1$ ppm (*m*); $\text{C} \text{= C} \text{---} \text{H} = 4,5$ ppm (*m*) und 4,65 ppm (*m*); $3\text{-CH}_3 = 1,0$ ppm (*s*). – MS.-Spektrum: M^+ 204 (3,3%); *m/e*: 189 (16,0%), 175 (6,8%), 161 (33,3%), 148 (15,0%), 133 (58,5%), 119 (29,2%), 105 (47,5%), 93 (100%), 79 (57,8%), 69 (75,0%), 55 (38,4%), 41 (85,5%), 27 (20,0%).

c) (-)-iso-Caryophyllen (2). Pik 3 der Figur mit $R_t = 12,2$ Min.: $[\alpha]_D^{20} = -22,6^\circ$; $d_4^{20} = 0,9074$; $n_D^{20} = 1,4973$; identifiziert durch Vergleich mit einem authentischen Präparat [2]. – IR.-Spektrum: 3080, 1635 und 880 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung), 835 cm^{-1} (trisubst. C=C-Bindung). – NMR.-Spektrum: >C(H)=C(H) = 4,65–4,83 ppm (2 m); $\text{>C(H)=C(CH}_3\text{)}$ = 5,20 ppm (bm); $\text{>C(H)=C(CH}_3\text{)}$ = 1,66 ppm (bs); 2-CH_3 = 1,0 ppm (s) und 0,98 ppm (s). – MS.-Spektrum: M^+ 204 (11,8%); m/e : 189 (15,8%), 175 (7,1%), 161 (35,7%), 147 (15,7%), 133 (67,6%), 119 (28,7%), 105 (43,5%), 93 (99,5%), 79 (63,6%), 69 (82,0%), 55 (39,0%), 41 (100%), 27 (22,4%).

Das wiedergewonnene (-)-Caryophyllen (1), Pik 4 der Figur mit $R_t = 13,7$ Min., wies folgende Konstanten auf: $[\alpha]_D^{20} = -12,2^\circ$; $d_{20} = 0,9022$; $n_D = 1,4987$. Sein spektroskopisches Verhalten glich dem Ausgangsmaterial 1.

d) trans- β -Farnesen (5). Pik 5 der Figur mit $R_t = 14,8$ Min.: $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$; $n_D = 1,4892$; die Verbindung wurde gas-chromatographisch sowie durch IR.-Vergleich mit einer authentischen Probe [5⁵] identifiziert. – NMR.-Spektrum: >C(H)=C(H) = 6,43 ppm ($J_{AX} + J_{BX} = 28$ cps); >C(H)=C(H) = 5,0–5,35 ppm (m); >C(H)=C(H) = 4,95 ppm (bs); >C(H)=C(H) = 5,05 ppm (b); $\text{>C(CH}_3\text{)}$ = 1,58 ppm (bs) und 1,67 ppm (bs); 8 allylische Protonen erscheinen zwischen 1,90 und 2,20 ppm. – MS.-Spektrum: M^+ 204 (8,9%); m/e : 189 (2,4%), 175 (0,8%), 161 (10,9%), 148 (3,0%), 133 (21,0%), 120 (12,9%), 107 (9,9%), 93 (52,5%), 79 (19,8%), 69 (100%), 55 (19,8%), 41 (69,5%), 27 (9,4%).

e) Das dem Pik X der Figur entsprechende Isomerisationsprodukt mit $R_t = 22,5$ Min.: $\alpha_D^{20} = +13^\circ$; $n_D^{20} = 1,5122$; $d_{20} = 0,9$. – IR.-Spektrum: 1675 und 818 cm^{-1} (trisubstituierte Doppelbindung). – NMR.-Spektrum: >C(H)=C(H) = 4,80–5,20 ppm (Multiplette, die 2 Protonen entsprechen); $\text{>C(H)=C(CH}_3\text{)}$ = 1,66 ppm (bs); $\text{>C(CH}_3\text{)}$ = 0,88 ppm (s) und 0,95 ppm (s). – MS.-Spektrum: M^+ 204 (34,7%); m/e : 189 (71,0%), 175 (9,2%), 161 (21,1%), 148 (44,6%), 133 (88,6%), 121 (87,6%), 107 (58,5%), 93 (100%), 79 (62,5%), 69 (58,7%), 55 (42,7%), 41 (97,2%), 27 (21,6%).

3. 2-Keto-4, 8, 8-trimethyl-bicyclo[5.2.0]nonan-4-carbonsäure-methylester (6). – 0,67 g gas-chromatographisch reines Gemisch der beiden Bicyclo[5.2.0]nonan-Derivate (3 und 4) im Verhältnis 7:3 wurde unter CO_2 /Aceton-Kühlung in CHCl_3 /MeOH mit 0,4 g O_3 (berechnete Menge für zwei Doppelbindungen = 0,31 g O_3) behandelt. Anschliessend wurde sofort mit Pd/Kohle hydriert. Die H_2 -Aufnahme betrug 90% der berechneten Menge Wasserstoff. In der Reaktionslösung konnte kein Aceton, jedoch Formaldehyd nachgewiesen werden.

Der zähflüssige Ketoaldehyd (Ausbeute 0,59 g = 98% d. Th.) zeigte eine optische Rotation von $[\alpha]_D^{20} = +76,0^\circ$ ($c = 10$ / CHCl_3). – IR.-Spektrum: 1700 und 1720 cm^{-1} (Carbonylgruppe). –

NMR.-Spektrum: >C=O ~0,3 Proton bei 9,5 ppm (s) und ~0,7 Proton bei 7,3 ppm (b) [Wasserstoffbrücke]. – MS.-Spektrum: M^+ 208 (1,8%); m/e : 193 (2,5%), 180 (9,1%), 157 (58,6%), 137 (10,6%), 125 (38,2%), 109 (36,4%), 95 (49,4%), 81 (58,5%), 69 (61,5%), 55 (87,0%), 41 (100%), 29 (36,8%), 27 (33,6%).

0,4 g Ketoaldehyd wurde in 7 ml Äthanol gelöst und in eine Lösung aus 1 g AgNO_3 in 5 ml H_2O eingetragen. Dazu tropfte man unter Rühren eine Lösung von 0,4 g NaOH in 5 ml H_2O . Nach üblicher Aufarbeitung verblieben etwa 120 mg neutrale und 250 mg saure Anteile. Diese wurden in wenig abs. Äther aufgenommen und unter Eiskühlung mit ätherischer Diazomethanlösung im Überschuss versetzt. Überschüssiges Diazomethan zerstörte man mit 2 Tropfen Eisessig. Es verblieben nach üblicher Aufarbeitung 260 mg eines leicht gelben Öles. MS.-Spektrum: m/e : 238 (11,0%), 223 (1,3%), 220 (5,0%), 207 (3,4%), 183 (31,4%), 169 (5,8%), 157 (28,2%), 141 (10,0%), 123 (42,3%), 111 (28,6%), 95 (45,5%), 81 (38,2%), 69 (51,5%), 56 (68,5%), 55 (71,5%), 43 (100%), 41 (87,5%), 29 (33,6%), 27 (28,6%).

Der so erhaltene Ketosäureester 6 (260 mg) wurde mit 2 ml einer Dinitrophenylhydrazin-Lösung zusammengebracht (Standard: 1g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 10 ml Äthanol, 3 ml konz. H_2SO_4) und bei Raumtemperatur 10 Std. stehengelassen. Eine rötlich-braune, gummiartige Masse (~200 mg) konnte isoliert werden, die an Al_2O_3 (Akt. III, WOELM, Länge = 100 mm, \times 15 mm) mit Benzol eluiert wurde:

Vorlauf	5 mg mit 30 ml Benzol	Fr. 4	5 mg mit 10 ml Benzol
Fr. 1	15 mg mit 10 ml Benzol	Fr. 5	10 mg mit 30 ml Benzol
Fr. 2	80 mg mit 10 ml Benzol	Fr. 6	3 mg mit 30 ml Benzol
Fr. 3	10 mg mit 10 ml Benzol		

Alle Fraktionen waren kristallin (orange-gelb). Fr. 2 erwies sich als das Hauptreaktionsprodukt und war nach dünn-schicht-chromatographischer Analyse einheitlich. Smp. 170° (MeOH). UV.-Spektrum: λ_{max} 370 nm, $\epsilon = 25000$.

$C_{20}H_{26}O_6N_4$ (418,44) Ber. C 57,40 H 6,26 N 13,39% Gef. C 57,70 H 6,45 N 12,93%

Eine authentische Probe vom 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 4-Keto-4,8,8-trimethyl-bicyclo-[5.2.0]nonan-4-carbonsäure-methylesters [6] war mit unserem Hauptprodukt nach Misch-Smp. sowie papier- und dünn-schicht-chromatographischer Analyse identisch. Auch der Vergleich der spezifischen Rotation zeigte eine gute Übereinstimmung: Optische Rotation des Dinitrophenylhydrazons aus **6** (Probe von Prof. BARTON⁴): $[\alpha]_D^{20} = +463, 0^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$); optische Rotation unseres Derivates aus **6**: $[\alpha]_D^{20} = +400^\circ$ ($c = 0,1/\text{CHCl}_3$).

4. Thermische Äquilibrierungsversuche. - a) *Im Pyrolyserohr.* Die Ermittlung der thermischen Gleichgewichte zwischen **2**, **3** und **4** in der Gasphase (~ 15 Torr) wurde im Temperaturbereich von 300–450° in der weiter oben beschriebenen Pyrolyseapparatur [20] ausgeführt. Dazu leitete man das bei einer eingestellten Temperatur ($\pm 5^\circ$) aufgefangene Pyrolysat mehrfach in die Apparatur zurück, bis der gas-chromatographisch kontrollierte Verlauf der thermischen Umlagerungen keine weitere Änderung der Konzentrationen von **2**, **3** oder **4** mehr erkennen liess. Während bei 450° hierfür bereits 3–5maliges Durchleiten (Gesamtaufenthaltsdauer in der heissen Zone ca. 2–3 s) ausreichte, war bei 300° ca. 30 s langes Erhitzen notwendig. - Die auf diese Weise gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen, die sich bei Einsatz sowohl von **2** als auch eines Gemisches der Diastereomeren **3** und **4** (1:1) einstellten, sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

b) *Im Glasröhrchen.* Unterhalb 280° hat man die thermischen Umlagerungen sowohl in gasförmiger als auch in kondensierter Phase im zugeschmolzenen Glasröhrchen vorgenommen. - Für die Versuche in gasförmiger Phase erhitzen wir jeweils 100 mg reines **1**, **2**, oder ein Gemisch von **3** und **4**, die unter 10^{-2} Torr in einem ca. 70 ml fassenden Glasröhrchen eingeschmolzen worden waren, in einem Heizofen auf 250° ($\pm 5^\circ$). Den Verlauf der Umlagerungen hat man durch gas-chromatographische Analyse laufend entnommener Proben verfolgt.

Der ausgehend von **1** beobachtete Isomerisierungsverlauf ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Verlauf der thermischen Umlagerung von 1 bei 250° in der Gasphase*

Zeit	1	2	3	4
0 Std.	100	—	—	—
8 Std.	93	—	7	—
20 Std.	82	9	9	—
31 Std.	68	21	9	2
48 Std.	55	32	10	3
72 Std.	35	49	11	5
96 Std.	10	73	10	7
140 Std.	—	81	10	8

Das danach verbleibende, schwach gelb gefärbte Isomerisierungsgemisch enthielt ca. 18% nicht mehr destillierbare, höhermolekulare Verbindungen.

Der bei Einsatz von **2** unter gleichen Bedingungen (250°, Gasphase) ermittelte Reaktionsablauf ist in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Die Durchführung der thermischen Umlagerung mit einem äquimolaren Gemisch von **3** und **4** ergab nach 90 Std. ein Reaktionsprodukt, das aus 80% der Verbindung **2**, 9% der Verbindung **3** und 11% der Verbindung **4** bestand. Die unter diesen Bedingungen sowohl aus **2** als auch aus **3** und **4** erhaltenen Gleichgewichtsgemische destillierten praktisch rückstandsfrei ab.

Tabelle 4. Verlauf der thermischen Umlagerung von **2** bei 250° in der Gasphase

Zeit	2	3	4
0 Std.	100	–	–
1 Std.	98,5	1	0,5
8 Std.	94	4	2
48 Std.	85	8	7
92 Std.	81	10	9
110 Std.	81	10	9

Zu den Umlagerungen in kondensierter Phase wurden 5 g reines **1** bzw. **2** unter Argon in Glasröhrchen von 10 ml Fassungsvermögen eingeschmolzen und bei 250° aufbewahrt. Die gaschromatographisch kontrollierten Gleichgewichtseinstellungen entsprachen den in der Tabelle 3 bzw. 4 wiedergegebenen Isomerisierungsverläufen der Verbindungen in der Gasphase. Das unter diesen Bedingungen nach 110 Std. aus **1** resultierende Isomerisat bestand zu ca. 55% aus nicht mehr destillierbaren, höhermolekularen Produkten, während im Reaktionsgemisch aus **2** die undestillierbaren Anteile lediglich 7% ausmachten.

ZUSAMMENFASSUNG

(-)-Caryophyllen (**1**) lagert sich oberhalb 240° in (4S)-(+)-4,8,8-Trimethyl-4-vinylbicyclo[5.2.0]non-2-en (**3**) um, das sich über (-)-*iso*-Caryophyllen (**2**) mit seinem Diastereomeren **4** ins Gleichgewicht setzt. Die Isomerisierungen erfolgen nach dem Prinzip einer COPE-Umlagerung.

In einer Nebenreaktion erfolgt die Bildung von *trans*- β -Farnesen (**5**) aus (-)-Caryophyllen (**1**).

FIRMENICH & CIE,
Laboratoire d'Etudes des Procédés,
La Plaine (GE)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. H. R. BARTON & A. NICKON, J. chem. Soc. 1954, 4665.
- [2] A. AEBI, D. H. R. BARTON & A. S. LINDSEY, Chemistry & Ind. 1953, 487; J. chem. Soc. 1953, 3124.
- [3] L. RUZICKA & E. CAPATO, Helv. 8, 259 (1925).
- [4] F. ŠORM, J. MLEŽIVA, Z. ARNOLD & J. PLIVA, Coll. czechoslov. chem. Commun. 14, 699 (1949); F. ŠORM, M. SAROAL & V. HEROUT, *ibid.* 16, 626 (1951).
- [5] Y. R. NAVES, Helv. 49, 1029 (1966).
- [6] D. H. R. BARTON, R. BRUUN & A. S. LINDSEY, Chemistry & Ind. 1951, 910; J. chem. Soc. 1952, 2210.
- [7] W. TREIBS, Chem. Ber. 89, 56 (1947).
- [8] J. M. ROBERTSON & G. TODD, Chemistry & Ind. 1953, 437; J. chem. Soc. 1955, 1254.
- [9] W. v. E. DOERING & W. ROTH, Angew. Chem. 75, 27 (1963).
- [10] W. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. 576, 125 (1952).
- [11] G. R. RAMAGE & R. WHITEHEAD, J. chem. Soc. 1954, 4336.
- [12] E. DEUSSEN & A. LEWINSONN, Liebigs Ann. Chem. 356, 1 (1907); 359, 245 (1908).
- [13] C. A. GROB & P. SCHIESS, Angew. Chem. 70, 502 (1958).
- [14] G. OHLOFF, Angew. Chem. 71, 162 (1959); G. OHLOFF, H. FARNOW, W. PHILIPP & G. SCHADE, Liebigs Ann. Chem. 625, 206 (1959); V. HEROUT, M. HORAK, B. SCHNEIDER & F. ŠORM, Chemistry & Ind. 1959, 1089; G. OHLOFF & E. G. HOFFMANN, Z. Naturforsch. 16 B, 298 (1961).
- [15] E. VOGEL, W. GRIMME & E. DINNE, Angew. Chem. 75, 1103 (1963).

- [16] V. PRELOG in A. R. TODD «Perspectives in Organic Chemistry», Interscience Publ., New York 1956, S. 96; J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960).
- [17] E. VOGEL, *Liebigs Ann. Chem.* 644, 172 (1961); *idem*, *Angew. Chem.* 74, 829 (1962); G. S. HAMMOND & C. D. DEBOER, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 899 (1964); D. J. TRECKER & J. P. HENRY, *ibid.* 86, 902 (1964); H. STRICKLER, G. OHLOFF & E. SZ. KOVATS, *Tetrahedron Letters* 1964, 649, und *Helv.* (in Vorbereitung).
- [18] L. A. GOLDBLATT & S. PALKIN, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 3517 (1941).
- [19] R. L. BURWELL JR., *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4401 (1951); E. T. THEIMER & B. M. MITZNER, *Canad. J. Chemistry* 42, 959 (1964).
- [20] G. OHLOFF, *Chem. Ber.* 93, 2673 (1960).

61. Der Mechanismus der Umwandlung von γ - zu α -Eisensesquioxid [1]

von W. Feitknecht und U. Mannweiler

(12. I. 67)

1. Einleitung. – Die Umwandlung des instabilen γ -Eisensesquioxides in die stabile α -Modifikation ist bis jetzt vor allem durch Differenzthermoanalysen (DTA) untersucht worden. Nach EGGER & FEITKNECHT [2] schwankt die nach dieser Methode ermittelte Umwandlungstemperatur zwischen 490 und 610°C. Ein Einfluss der Teilchengrösse konnte nicht festgestellt werden. Nach Simon *et al.* [3] kann die «Umwandlungstemperatur» ϑ_u (definiert durch das Maximum des zweiten Ausschlages der DTA-Kurven [2] [4]) zwischen 450 und 600°C schwanken. Sie hängt ab von Herstellungsverfahren und Fremdmetail-Ionen, die sie meistens erhöhen. SCHRADER *et al.* [5] ermittelten für γ -Fe₂O₃, wenn aus Eisen(II)-carbonat hergestellt, Umwandlungstemperaturen zwischen 610 und 630°C, wenn durch thermische Zersetzung aus Eisen(II)-sulfat hergestellt, 480°C, während BAUDO *et al.* [6] Umwandlungstemperaturen zwischen 370 und 550°C in deutlicher Abhängigkeit von Teilchengrösse und Aggregationsart erhielten.

DTA-Untersuchungen sind nicht geeignet, den Mechanismus der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung von Eisensesquioxid aufzuklären. Im Anschluss an die Arbeit von EGGER & FEITKNECHT [2] wurde nun die isotherme $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung an vier Präparaten verschiedener Teilchengrösse elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Da die Fe₃O₄-Präparate von EGGER z. T. chloridhaltig waren, wurden vorgängig einige DTA-Versuche über den Einfluss des Chloridgehaltes der Präparate auf die Umwandlungstemperatur ausgeführt.

2. Experimentelles. – a) *Herstellung der Präparate.* Das γ -Fe₂O₃ wurde über Fe₃O₄ hergestellt. Dieses wurde nach folgenden schon von EGGER angewandten Methoden gewonnen:

1. Für die feinteiligen Präparate wurde nach STARKE [7] eine 1,1M FeCl₂-Lösung in 4,4M NH₄Cl mit 10-proz. Ammoniak gefällt und das entstandene Fe(OH)₂ mit einem Unterschuss an 0,2M FeCl₃ zu Fe₃O₄ umgesetzt. Die Suspension wurde mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gerührt. Die Reaktionstemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Teilchengrösse.

2. Gröberteilige Präparate wurden erhalten, indem man nach KAUFMANN [8] aus einer Eisen(II)-salz-Lösung mit Ammoniak Eisen(II)-hydroxid fällte und dieses mit Kaliumnitrat oxydierte.