

140. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(49. Mitteilung ¹⁾).Über das Anlagerungsprodukt von Maleinsäure-anhydrid
an Caryophyllen

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und G. Balla.

(15. IX. 41.)

In einer früheren Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurde gezeigt, dass „Caryophyllen“ mit Maleinsäure-anhydrid in über 50-proz. Ausbeute ein Additionsprodukt der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_3$ vom Smp. 98° bildet. Auf Grund der Eigenschaften dieses Adduktes und der damals hergestellten Umwandlungsprodukte (vgl. darüber Näheres weiter unten) wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die Verbindung nicht in einer normalen Dien-Anlagerung entstanden sein könne, was auch damit übereinstimmte, dass keine Anzeichen für die Anwesenheit eines so hohen Anteiles an Sesquiterpenen mit konjugierter Doppelbindung im „Caryophyllen“ vorlagen.

Im Gegensatz zu *Ruzicka* und *Zimmermann*²⁾ formulierte *Rydon*³⁾ später das Anlagerungsprodukt nach dem *Diels-Alder*'schen Schema und wollte in seiner Entstehung eine Stütze für die von ihm vorgeschlagene Formel des Caryophyllens⁴⁾ sehen. *Goodway* und *West*⁵⁾ haben vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass eine solche Schlussfolgerung so lange sehr unsicher bleibt, als Zweifel an der normalen Konstitution des Adduktes bestehen. Da in gewissen Fällen die normalen Dien-Maleinsäure-anhydrid-Addukte bei der Veresterung mit methanolischer Salzsäure unter Einbeziehung der γ, δ -Doppelbindung Methylesterlactone⁶⁾ ergeben, prüften *Goodway* und *West*⁵⁾ das Addukt aus Caryophyllen nach dieser Methode. Sie erhielten dabei kein Methylesterlacton, sondern einen flüssigen Dimethylester, und zogen daraus den Schluss, dass das Caryophyllen-maleinsäure-anhydrid-Addukt wohl nicht durch eine normale Dien-Anlagerung entstanden sei.

Nach neueren Untersuchungen von *West*⁷⁾ an Addukten anderer Terpene dürfte es jedoch nicht möglich sein, aus dem Verhalten dieser Anlagerungsverbindungen bei der Behandlung mit alkoho-

¹⁾ 48. Mitt. Helv. **24**, 1163 (1941).²⁾ *Ruzicka* und *Zimmermann*, Helv. **18**, 219 (1934).³⁾ *Rydon*, Soc. **1939**, 537.⁴⁾ *Rydon*, Chem. and Ind. [London], **57**, 123 (1938).⁵⁾ Soc. **1939**, 1853.⁶⁾ *Goodway* und *West*, Soc. **1938**, 2028; *Adams* und *Gruber*, Am. Soc. **60**, 2792 (1938).⁷⁾ *West*, Soc. **1940**, 1162; Soc. **1941**, 140.

lischer Salzsäure weitgehende Rückschlüsse auf deren Konstitution zu ziehen. Es blieb daher auf Grund der bisher veröffentlichten Resultate unsicher, ob das Caryophyllen-maleinsäure-anhydrid-Addukt nach dem normalen Dien-Schema oder in irgendeiner anderen Weise¹⁾ entsteht.

Eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindung schien uns aus manchen Gründen von Interesse. Es steht fest, dass nur ein bestimmter Anteil des Caryophyllen-Gemisches mit Maleinsäure-anhydrid in Reaktion tritt. Die Kondensation erlaubt somit eine Anreicherung des reaktionsträgen Bestandteiles, dessen getrennte Untersuchung wünschenswert erscheint. Andererseits war zu erwarten, dass die Untersuchung des gut krystallisierten Adduktes Rückschlüsse auf die Konstitution des reagierenden Caryophyllen-Anteils erlauben würde.

Nach unserer früheren Untersuchung²⁾ traten beim Kochen von Caryophyllen mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol über 70 % des Ausgangsmaterials in Reaktion, wobei eine etwa 50 % des Kohlenwasserstoffs entsprechende Menge des einheitlichen krystallisierten Adduktes vom Smp. 98° erhalten wurde. Überraschenderweise konnten wir nun aus dem neuerdings verwendeten Caryophyllen³⁾ trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen keine Spur des früher beschriebenen Additionsproduktes erhalten. Dabei war es leicht möglich, daraus in etwa 50-proz. Ausbeute das bekannte Caryophyllen-dihydrochlorid vom Smp. 69° zu gewinnen, und auch die übrigen Eigenschaften dieses Ausgangsmaterials (vgl. Tab. I, B) entsprachen durchaus denjenigen anderer Caryophyllen-Präparate. Wurde die Kondensation entsprechend den früheren Angaben⁴⁾ durch 24-stündiges Kochen in Benzol bewirkt, so erhielt man neben 70—80 % an unverändertem Caryophyllen etwa 25—30 % an amorphen unlöslichen und nicht destillierbaren Anteilen. Die Entstehung solcher, wahrscheinlich polymerer, Kondensationsprodukte ist auch schon früher beobachtet worden.

Wir haben daraufhin einen Äther-Extrakt aus Gewürznelken, welcher von der Gewinnung von Oleanolsäure herrührte, durch Destillation mit Wasserdampf, Waschen mit Kalilauge und Destillation im Vakuum selbst auf Caryophyllen verarbeitet. Aus diesem Caryophyllen (Tab. I, C) konnte nun in etwa 35-proz. Ausbeute mit Maleinsäure-anhydrid ein Additionsprodukt erhalten werden, das in seinen Eigenschaften dem früher beschriebenen annähernd entspricht. Ein genauer Vergleich, insbesondere eine Mischprobe, konnte nicht

¹⁾ Vgl. z. B. Hultsch, B. **72**, 1173 (1939).

²⁾ Ruzicka und Zimmermann, Helv. **18**, 221 (1934).

³⁾ Bezogen von der Firma L. Givaudan & Cie., Vernier-Genève.

⁴⁾ Ruzicka und Zimmermann, Helv. **18**, 229 (1934).

durchgeführt werden, da unsere alten Präparate des Adduktes vom Smp. 98° sich inzwischen weitgehend verändert haben. Auf Grund der später beschriebenen Umsetzungen ist jedoch anzunehmen, dass hier in der Tat das bereits früher erhaltene Produkt vorliegt. Die Bildung polymerer, nicht destillierbarer Anteile war bei diesem Caryophyllen-Präparat ganz unbedeutend (vgl. Tab. II).

Wir haben daraufhin noch zwei Caryophyllene anderer Provenienz in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen. Bei dem einen handelte es sich um ein als „Terpènes de Girofle“ bezeichnetes Öl, das uns die Firma *Firmenich & Co.*, Genf, zur Verfügung stellte. Durch Destillation wurde daraus eine Hauptfraktion mit den Konstanten des Caryophyllens (Tab. I, D) abgetrennt. Auch hier konnte das Additionsprodukt mit Maleinsäure-anhydrid, wenn auch in geringerer Ausbeute, isoliert werden. Der weitaus grösste Teil dieses Caryophyllens reagierte jedoch unter Bildung der undestillierbaren Polymeren. Ein viertes Caryophyllen (Tab. I, E), das wahrscheinlich von der Firma *Schimmel & Co.*, Miltitz b. Leipzig, herrührte, zeigte ein ähnliches Verhalten.

Tabelle I.

Physikalische Konstanten der verwendeten Caryophyllene.

Provenienz		Sdp. 10 mm	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D ber. 66,14	α_D (1 dm)
A.	<i>Schimmel</i> 1933 ¹⁾ .	119—120°	0,9054	—	—	— 8,37°
B.	<i>Givaudan</i>	118—120°	0,9003	1,4999	66,74	— 7,06°
C.	Nelkenextrakt . .	118—121°	0,9025	1,5001	66,60	— 8,31°
D.	<i>Firmenich</i> . . .	120—122°	0,9030	1,5001	66,56	— 7,76°
E.	<i>Schimmel</i> (?) . .	119—122°	0,9049	1,5000	66,41	— 8,90°

Die Betrachtung der physikalischen Konstanten der untersuchten Caryophyllene (Tab. I) zeigt, dass kein ausgeprägter Zusammenhang zwischen Siedepunkt, Brechung und Dichte einerseits und der Fähigkeit, mit Maleinsäure-anhydrid zu reagieren, andererseits besteht. Dagegen scheinen diejenigen Caryophyllene, welche die höhere Linksdrehung besitzen, auch die besseren Ausbeuten an krystallisiertem Anlagerungsprodukt zu geben.

Für diese vergleichenden Versuche haben wir das früher angegebene Darstellungverfahren etwas abgeändert. Wir verzichteten vor allem auf das etwas umständliche Auswaschen des nicht in Reaktion getretenen Maleinsäure-anhydrids mit warmem Wasser. Nach dem Verdampfen des Benzols wurden vielmehr die gesamten Reaktionsprodukte im Hochvakuum fraktioniert. Dabei wird als erste Fraktion das überschüssige Maleinsäure-anhydrid, darauf das nicht

¹⁾ W. Zimmermann, Diss. E.T.H. Zürich 1933.

umgesetzte Caryophyllen und schliesslich das Addukt erhalten, während die polymeren Reaktionsprodukte im Rückstand verbleiben. Das reine Addukt lässt sich sehr gut und ohne Verluste im Vakuum destillieren. Bei Gegenwart grösserer Mengen polymerer nicht destillierbarer Verbindungen dürfte dagegen eine quantitative Gewinnung kleiner Mengen von Caryophyllen-maleinsäure-anhydrid-Addukt auf diesem Wege nicht gut möglich sein. In mehreren Versuchen haben wir uns von der Identität der nach den beiden Aufarbeitungsverfahren hergestellten Addukte, die übrigens bereits früher festgestellt worden war, erneut überzeugt.

Zur näheren Charakterisierung der vier uns zur Verfügung stehenden Caryophyllen-Präparate haben wir deren Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas untersucht. Aus allen diesen Präparaten konnte das bekannte Caryophyllen-dihydrochlorid vom Smp. 69° leicht gewonnen werden. Soweit diese mehr präparativ angelegten Versuche eine quantitative Auswertung zulassen, wurde festgestellt, dass das Caryophyllen B (*Givaudan*) die besten Ausbeuten an Dihydrochlorid, nämlich etwa 50 % an Gewicht, ergab, während aus Caryophyllen D nur etwa 18 % erhalten werden konnten.

Tabelle II.

Ausbeuten an Kondensationsprodukten mit Maleinsäure-anhydrid und physikalische Konstanten der zurückgewonnenen Caryophyllen-Anteile.

Provenienz		aus 10 g Caryophyllen erhalten			Konst. d. regen. Präp.		
		Anlagerungs- produkte	Polymere	Nicht reag. Anteile	α_D (1 dm)	n_D^{20}	d_4^{20}
A.	<i>Schimmel</i> 1933 ¹⁾ .	7,0 g	3,0 g	2,5 g	− 6,28		
B.	<i>Givaudan</i> ²⁾ . . .	0	2,5—3,0	6,0—6,5	− 6,73	1,4985	0,8999
C.	Nelkenextrakt . .	3,0—3,5	0,5	5,0	− 5,55	1,5000	0,9022
D.	<i>Firmenich</i> . . .	1,5	6,0	3,0	− 6,31	1,4994	0,9017
E.	<i>Schimmel</i> (?) . .	2,0	4,0	4,5	− 5,65	1,5000	0,9022

Es wurden dann diejenigen Anteile der verschiedenen Caryophyllene untersucht, welche mit Maleinsäure-anhydrid nicht in Reaktion getreten waren. Die physikalischen Konstanten der regenerierten Präparate sind in der Tabelle II zusammengestellt. Es zeigt sich, dass weder die Dichte noch die Brechung wesentlich verändert sind. Einzig die Linksdrehung ist bei allen Präparaten kleiner ge-

¹⁾ W. Zimmermann, Diss. E.T.H. Zürich 1933.

²⁾ Ein ähnliches Caryophyllenpräparat dürften wohl auch *Naves* und *Perrottet* (Helv. **24**, 800 (1941)) für ihre vor kurzem publizierte Untersuchung verwendet haben. Die Ausbeuten an krystallisiertem Addukt vom Smp. 98° betrugen bei ihrem mit etwas grösseren Mengen ausgeführten Versuche ebenfalls nur wenige Prozente, während etwa 85 % an Caryophyllen zurückgewonnen wurden.

worden, so dass vielleicht angenommen werden kann, dass die mit dem Maleinsäure-anhydrid reagierenden Bestandteile eine stärkere Linksdrehung aufweisen müssen. Bei den vier bis jetzt untersuchten Caryophyllenen geht die Ausbeute an krystallisierten Anlagerungsprodukt ungefähr mit dieser Drehungsverminderung parallel. Caryophyllen B, aus dem kein krystallisiertes Addukt erhalten wurde, zeigt eine ganz unbedeutende Verminderung, während der aus Caryophyllen C regenerierte Anteil entsprechend der recht guten Ausbeute an Additionsprodukt eine um fast 3° verminderte negative Drehung zeigt. *Deussen*¹⁾ hat vor längerer Zeit gezeigt, dass es durch sorgfältige Fraktionierung gelingt, aus verschiedenen Roh-Caryophyllenen Anteile mit relativ stärkerer Linksdrehung abzuscheiden (α_D bis etwa -20°), die nicht genauer untersucht wurden. Es wäre also möglich, dass das krystallisierte Additionsprodukt vom Smp. 98° aus einem solchen im Caryophyllengemisch enthaltenen, stark linksdrehenden, Sesquiterpen entsteht.

Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass die nicht in Reaktion getretenen Anteile, wie im Falle der Caryophyllene C und D gezeigt werden konnte, mit guter Ausbeute (65 bzw. 50 %) Caryophyllen-dichlorhydrat gaben. Besonders interessant ist die Feststellung, dass die aus der Behandlung von Caryophyllen D mit Maleinsäure-anhydrid zurückgewonnenen Anteile, welche nur mehr etwa 30 % des ursprünglichen Gemisches ausmachen, das Dichlorhydrat nun mit etwa 50-proz. Ausbeute bilden, während ja aus dem Gesamt-Caryophyllen D nur etwa 18 % dieses charakteristischen Caryophyllen-Derivates gewonnen werden konnten. Durch die Behandlung mit Maleinsäure-anhydrid wird also offenbar eine starke Anreicherung der mit Chlorwasserstoff das Dichlorhydrat bildenden Anteile erzielt.

In diesem Zusammenhang möge auch die von *K. Huber*²⁾ gemachte Beobachtung erwähnt werden, dass aus dem zurückgewonnenen Caryophyllen nach der Ozonisierung und weiteren Aufarbeitung die Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ vom Smp. $148^{0.3}$ erhalten werden kann. Da das Dichlorhydrat vom Smp. 69° als Derivat des β -Caryophyllens aufgefasst wird⁴⁾, so könnte also auch die Dicarbonsäure $C_{13}H_{18}O_4$ sich von diesem Bestandteil des Gemisches ableiten.

Das nach der früher angegebenen Vorschrift⁵⁾ erhaltene Additionsprodukt liess sich gut aus Petroläther umkrystallisieren und besass dann einen Schmelzpunkt von 98° . In Alkohol zeigt es eine

1) J. pr. [2] **120**, 134 (1929).

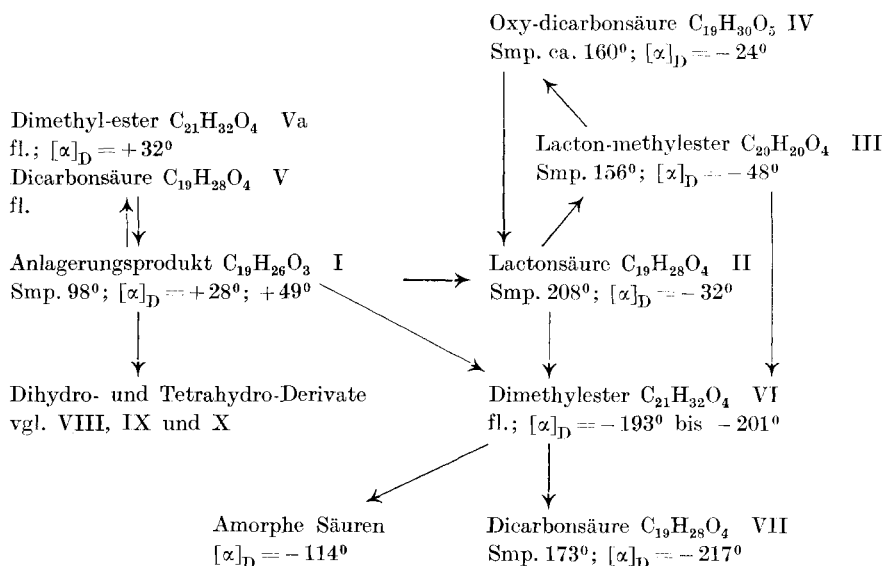
2) Diss. E.T.H. Zürich, 1940, Seite 53.

3) *Ruzicka* und *Alida Wind*, Helv. **14**, 420 (1931).

4) Vgl. *Simonsen*, The Terpenes, Bd. II, 515, Cambridge University Press (1932).

5) *Ruzicka* und *Zimmermann*, Helv. **18**, 229 (1934).

spez. Drehung von $+28^{\circ}$, in Chloroform $+49^{\circ}$. Es gab mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. In bezug auf seinen ungesättigten Charakter weicht das Produkt also von der früher gegebenen Beschreibung ab¹⁾. Eine Mischprobe konnte, wie erwähnt, nicht durchgeführt werden. Dass jedoch das vorliegende Addukt mit dem früher beobachteten identisch sein dürfte, kann auf Grund seiner Umwandlungen gezeigt werden (vgl. das Schema dieser Umsetzungen weiter unten). Durch längeres Kochen des Anhydrids I mit Wasser, oder besser durch zweistündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, wurde ein Präparat erhalten, das auf Grund von Analyse und Schmelzpunkt (208°) mit dem früher als Dicarbonsäure $C_{19}H_{28}O_4$ beschriebenen Verseifungsprodukt des Anhydrids identisch sein muss. In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen gibt nun diese Verbindung mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr; sie ist aber auf Grund des Laugeverbrauchs bei der Titration als Lacton-Säure $C_{19}H_{28}O_4$ (II) anzusprechen. Mit Diazomethan erhält man daraus einen Lactonmethylester $C_{20}H_{30}O_4$ (III) vom Smp. 156° , der nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem früher²⁾ durch Veresterung des Silbersalzes der vermeintlichen Dicarbonsäure (in Wirklichkeit aber Lactonsäure) mit Methyljodid erhaltenen Präparat identisch ist, das damals als Dimethylester $C_{21}H_{32}O_4$ angesprochen wurde.



Auch die Oxy-dicarbonsäure (IV), die als Stammsubstanz der Produkte II und III zu gelten hat, konnte durch Verseifung des

¹⁾ Es ist wahrscheinlich, dass für die damalige Prüfung mit Tetranitromethan eine zu verdünnte Chloroformlösung verwendet wurde, die nur eine undeutliche Gelbfärbung gab. ²⁾ Soc. 1939, 1853.

Lactonesters III bei vorsichtiger Aufarbeitung erhalten werden. Diese Säure ist, wie zu erwarten, ebenfalls gegen Tetranitromethan gesättigt. Sie schmilzt unscharf gegen 160° und verwandelt sich beim Erhitzen gegen 180° wieder in die Lactonsäure (II) vom Smp. 208° zurück.

Die ungesättigte Dicarbonsäure V, welche dem ursprünglichen Anhydrid entspricht, entsteht als Öl beim Verseifen mit Carbonat oder verdünnter Lauge und nachher vorsichtigem Ansäuern. Die Dicarbonsäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wieder das Addukt vom Smp. 98° zurück. Mit Diazomethan wird aus der Dicarbonsäure (V) ein flüssiger Dimethylester ($[\alpha]_D = +32^\circ$) erhalten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass einerseits das Addukt, entgegen den Erfahrungen von *Goodway* und *West*¹⁾, unter gewissen Bedingungen Lactonbildung zeigt und demnach recht wohl die einem normalen Dien-Additions-Produkt entsprechende γ, δ -Doppelbindung besitzen könnte. Andererseits konnten wir aber auch die Angaben der englischen Autoren bestätigen und erweitern. Sowohl das Anhydrid I selbst als auch die Lactonsäure II und der Lactonester III gehen beim Kochen mit methanolischer Salzsäure in einen flüssigen, ungesättigten Dimethylester VI über, der dem von *Goodway* und *West*¹⁾ erhaltenen Präparat entsprechen dürfte. Bei diesem Dimethylester VI wird es sich jedoch kaum um einen absolut einheitlichen Körper handeln. Die spezifischen Drehungen der verschiedenen Esterpräparate zeigen zwar nicht sehr grosse, aber doch deutliche Unterschiede. Bei der Verseifung dieses Dimethylesters entstehen neben etwa 60 % einer Dicarbonsäure VII vom Smp. 173° auch in Petroläther sehr leicht lösliche amorphe Säuren. Die Dicarbonsäure VII vom Smp. 173°, welche dem Hauptanteil des Dimethylesters VI entspricht, ist ungesättigt und lässt sich mit Essigsäure-anhydrid nicht in das primäre Addukt zurückverwandeln.

Schliesslich wurde noch die katalytische Hydrierung des Caryophyllen-maleinsäure-anhydrid-Adduktes untersucht. Mit *Raney-Nickel* in Alkohol wurde rasch 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Sowohl das direkt entstehende Hydrierungsprodukt als auch die daraus hergestellte Säure und deren Dimethylester konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Es könnten hier natürlich Gemische von Stereoisomeren vorliegen. Überraschenderweise erwiesen sich alle diese Produkte noch als stark ungesättigt gegen Tetranitromethan. Wie die Hydrierung des Adduktes mit Platindioxyd in Eisessig, wobei glatt 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden, zeigte, besitzt also das primäre Additionsprodukt (I) zwei Doppelbindungen. Das Tetrahydroprodukt, die daraus durch Verseifung entstandene Säure

¹⁾ Soc. 1939, 1853.

und deren Dimethylester waren alle gegen Tetranitromethan gesättigt. Die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff wurde auch durch mehrere Analysen gesichert. Auf die Untersuchung der Tetrahydro-Reihe werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Das Addukt (I) vom Smp. 98° dürfte somit zwei Doppelbindungen besitzen und muss daher das Anhydrid einer bicyclischen Dicarbonsäure sein. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht auch die Molekularrefraktion des entsprechenden Dimethylesters (Va). Unter der Voraussetzung, dass das Additionsprodukt seine Entstehung einer normalen Dien-Anlagerung verdankt, müsste es aus einem monocyclischen Sesquiterpen mit drei Doppelbindungen entstanden sein.

Die vorliegenden Befunde können wie folgt interpretiert werden: Unter der Einwirkung von verdünnter Säure entsteht in I ($[\alpha]_D = +28^\circ$) unter Verschwinden der einen Doppelbindung ein neuer Kohlenstoffring; gleichzeitig tritt durch Anlagerung des einen Carboxyls an die verbleibende Doppelbindung Lactonisierung ein und man erhält so die tricyclischen gesättigten Derivate II ($[\alpha]_D = -32^\circ$), III ($[\alpha]_D = -48^\circ$) und daraus IV ($[\alpha]_D = -24^\circ$). Längeres Kochen mit methanolischer Salzsäure führt offenbar unter Verseifung der Lactongruppe, Abspaltung des Hydroxyls und Verschiebung der dabei entstandenen Doppelbindung zu den tricyclischen ungesättigten Derivaten VI ($[\alpha]_D = -200^\circ$) und VII ($[\alpha]_D = -217^\circ$). Die bei diesen Umwandlungen eintretenden starken Drehungsänderungen scheinen sehr charakteristisch zu sein. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dass die Isomerisierung damit noch nicht zu stabilen Endprodukten geführt hat, da weitere Behandlung mit Säuren die Dicarbonsäure VII nochmals verändert.

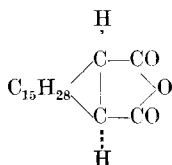
Orientierende Versuche über die Dehydrierung oder den oxydativen Abbau einiger der hier besprochenen Verbindungen haben bis jetzt wenig Erfolg gebracht. Das Anlagerungsprodukt selbst wurde bei der Behandlung mit Selen fast vollständig verharzt. Aus der Lactonsäure wurden bei der Dehydrierung mit Selen nur Spuren eines Trinitrobenzolates erhalten. Die Untersuchung desselben konnte wegen der äusserst geringen Ausbeute vorläufig nicht gefördert werden. Die Ozonisierung des Anlagerungsproduktes ergab in der Hauptsache Säuren, die auch in Form ihrer Ester nicht ohne weitgehende Zersetzung destillierbar waren; Aceton war als Spaltungsprodukt des Ozonids nicht nachweisbar, und auch Formaldehyd war nur in geringer Menge entstanden. Ein Versuch, durch sehr energische Oxydation der Lactonsäure mit Salpetersäure zu Nor-caryophyllensäure zu gelangen¹⁾, blieb ebenfalls resultatlos.

¹⁾ Ruzicka und Zimmermann, *Helv.* **18**, 219 (1934); Ramage und Simonsen, *Soc.* **1937**, 73.

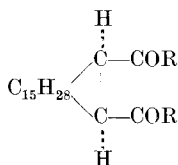
Für die Fortsetzung dieser Untersuchungen wäre vor allem der sichere Nachweis wichtig, dass das Anlagerungsprodukt die Konstitution eines normalen Dien-Adduktes besitzt. Für diese Annahme spricht vielleicht seine Entstehung bei einer relativ tiefen Temperatur. Die von *Hultsch*¹⁾ beschriebenen Kondensationsprodukte verschiedener Terpene mit Maleinsäure-anhydrid, die vom Dien-Schema abweichen, sind meist bei bedeutend höheren Temperaturen hergestellt worden. Auch die Beobachtung, dass Acetylen-dicarbonester ebenfalls, und in annähernd gleichen Ausbeuten wie Maleinsäure-anhydrid, ein Additionsprodukt mit dem Caryophyllen C aus Gewürznelken bildet, könnte zugunsten dieser Annahme sprechen.

Andererseits liessen sich auf spektroskopischem Wege bis jetzt keine Anzeichen für das Vorhandensein wesentlicher Mengen von Sesquiterpenen mit konjugierten Doppelbindungen im Caryophyllen-Gemisch feststellen²⁾. Spektroskopisch konnten wir auch zwischen dem Ausgangsmaterial³⁾ und dem bei der Kondensation mit Maleinsäure-anhydrid unverändert bleibenden Caryophyllen überhaupt keinen Unterschied feststellen, wie ja auch Brechung und Dichte fast unverändert blieben. Natürlich ist damit die Annahme, dass eine nicht konjugierte Form unter Umlagerung in ein konjugiertes Dien mit dem Maleinsäure-anhydrid reagiere, nicht widerlegt.

Verdankt das Addukt (I) seine Entstehung einer Dien-Synthese, so müssen in seinem Tetrahydro-Derivat nach Formel (VIII) beide Carboxyle an einem Ringe, und zwar in cis-Stellung, zueinander stehen. Es müsste dann möglich sein, durch Umlagerung der Dicarbonsäure (IX) zu einer isomeren trans-Dicarbonsäure (X) zu gelangen.



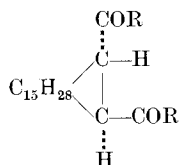
VIII



IX; R = OH

IXa; R = OCH₃

IXb; R = NH-C₆H₅



X; R = OH

Xa; R = OCH₃

Xb; R = NH-C₆H₅

Es ist ferner zu erwarten, dass die beiden Estergruppen des Methylesters (IXa) sich in bezug auf die Verseifungsgeschwindigkeit nicht wesentlich unterscheiden. Diese beiden Forderungen scheinen

¹⁾ B. **72**, 1173 (1939).

²⁾ Vgl. auch *Goodway und West, Soc.* **1939**, 1855; *Naves und Perrottet, Helv.* **24**, 793 (1941).

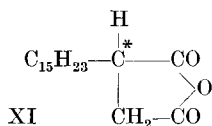
³⁾ Zur Verwendung gelangte dabei das von uns aus Gewürznelken bereitete „Caryophyllen“ (Tabelle I, C und II, C).

nun tatsächlich erfüllt zu sein, wie die Untersuchung der Tetrahydro-Derivate des Anlagerungsproduktes (I) zeigt.

Das durch Hydrierung von (I) mit Platindioxyd in Eisessig erhältliche Tetrahydro-anhydrid (VIII) wurde in den Dimethylester der cis-Dicarbonsäure (IX) übergeführt. Analyse und Molekularrefraktion dieser Verbindung bestätigen die bicyclische Natur des ursprünglichen Adduktes (I). Ein wesentlicher Unterschied in der Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Estergruppen besteht nicht. Zur Charakterisierung der Säure (IX) konnte ausgehend vom Dimethylester (IXa) ein krystallisiertes Dianilid (IXb) vom Schmelzpunkt 222° ($[\alpha]_D = -28^{\circ}$) erhalten werden.

Nach Kochen des cis-Dimethylesters (IXa) ($[\alpha]_D = -18^{\circ}$) mit Natrium-äthylat konnte ein Dimethylester mit ähnlicher Brechung und Dichte, aber etwas veränderter Drehung ($[\alpha]_D = +0,9^{\circ}$) gewonnen werden. Mit Anilin-magnesium-bromid wurde daraus ein Dianilid vom Schmelzpunkt 229° und der Drehung ($[\alpha]_D = +44^{\circ}$) erhalten. Es könnte hier ein Derivat der trans-Tetrahydro-dicarbonsäure (X) vorliegen. Die beiden Dianilide (IXb) und (Xb) geben gemischt eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

Die Interpretation dieser isomeren Dianilide als cis- bzw. trans-Verbindungen müsste allerdings noch durch eine eingehendere Untersuchung gesichert werden. Selbst wenn das Maleinsäure-anhydrid-Addukt (I) die Konstitution eines monosubstituierten Bernsteinsäure-anhydrids im Sinne der Formel (XI) besitzen würde, so wäre an dem mit * bezeichneten aktiven Kohlenstoff-Atom eine ähnliche Umlagerung möglich.



Auch die Verseifungsgeschwindigkeiten am primären bzw. sekundären Carboxyl der Verbindung (XI) würden wohl nicht wesentlich verschieden sein.

Abschliessend kann also gesagt werden, dass das aus dem Caryophyllen-Gemisch durch Behandlung mit Maleinsäure-anhydrid entstehende Addukt (I) das Anhydrid einer zweifach ungesättigten bicyclischen Dicarbonsäure sein muss. Es dürfte voraussichtlich aus einem relativ stark linksdrehenden, monocyclischen Sesquiterpen nach vorhergehender Umlagerung einer nicht konjugierten Gruppierung zweier Doppelbindungen zur konjugierten Form in normaler Dien-Anlagerung entstanden sein. Es sind daher alle Rückschlüsse hinfällig geworden, die man aus der Existenz und den Eigenschaften

des „Caryophyllen“-maleinsäure-anhydrid-Addukts auf die Konstitution desjenigen bicyclischen Sesquiterpens gezogen hat, welches die Abbauprodukte vom Caryophyllensäuretypus liefert.

Experimenteller Teil¹⁾.

Caryophyllene.

Alle verwendeten Caryophyllene waren mit 2-n. Natronlauge mehrmals gewaschen und im Vakuum destilliert.

Caryophyllen C. Ein ätherischer Extrakt aus Gewürznelken, aus welchem die Oleanolsäure abgeschieden worden war, wurde mit Wasserdampf destilliert und dann wie oben angegeben weiter verarbeitet.

Die physikalischen Konstanten sind oben in Tabelle I zusammengestellt.

Umsetzung der Caryophyllene mit Maleinsäure-anhydrid.

Die ersten Versuche wurden nach dem früher angegebenen Verfahren²⁾ durchgeführt. Für die vergleichenden Versuche gab folgende Aufarbeitung übersichtlichere Verhältnisse:

10 g Caryophyllen wurden mit 6 g Maleinsäure-anhydrid in 25 cm³ Benzol 24 Stunden am Wasserbad gekocht. Das Lösungsmittel wurde dann möglichst weitgehend abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Dabei wird als erste Fraktion das überschüssige Maleinsäure-anhydrid, als zweite Fraktion (Sdp. etwa 70°; 1 mm) das nicht umgesetzte Caryophyllen und als dritte Fraktion (Sdp. etwa 170°, 1 mm) das Anlagerungsprodukt erhalten, während die polymeren Reaktionsprodukte im Rückstand verbleiben. Die den einzelnen Caryophyllen-Präparaten entsprechenden Mengen dieser Fraktionen sind oben in Tab. II angegeben.

Das nicht umgesetzte Caryophyllen (Fr. 2) wurde zur Entfernung der letzten Spuren von Maleinsäure-anhydrid mit Wasserdampf destilliert und nach erneuter Vakuumdestillation zur Bestimmung der physikalischen Konstanten benützt (Tab. II).

In einem Versuche wurden diese Anteile erneut mit Maleinsäure-anhydrid umgesetzt, wobei aber nur mehr ganz geringe Mengen von Anlagerungsprodukten erhalten wurden.

Anlagerungsprodukt C₁₉H₂₆O₃ (I).

Die Fraktion vom Sdp. 170° (1 mm) aus den beschriebenen Umsetzungen krystallisiert beim Versetzen mit Petroläther und gibt

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Ruzicka und Zimmermann, *Helv.* **18**, 229 (1934).

durch mehrmaliges Umkrystallisieren in guter Ausbeute das analysenreine Anhydrid vom Smp. 98°. Dieses zeigt mit Tetranitromethan deutliche Gelbfärbung. Bis gegen 2300 Å besitzt es keine stärkere Absorption (log. $\epsilon < 2,5$).

3,598 mg Subst. gaben 9,97 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O

C₁₉H₂₆O₃ Ber. C 75,46 H 8,67%

Gef. „ 75,62 „ 8,71%

$[\alpha]_D = +28^\circ$ (c = 0,948 in Alkohol)

$[\alpha]_D = +49^\circ$ (c = 2,04 in Chloroform)

Ein Präparat, das durch direkte Krystallisation entsprechend den früheren Angaben¹⁾ hergestellt worden war, besass den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Drehung und gab im Gemisch keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ein analysenreines Präparat zeigte nach 8 Monaten Lagerung einen sehr unscharfen Schmelzpunkt von 80—85°. Die Analyse eines solchen Produktes zeigte einen stark verminderten Kohlenstoffgehalt, und das Präparat war in Petroläther grösstenteils unlöslich geworden. Es zeigte ein ähnliches Verhalten wie die noch älteren, von *Zimmermann* stammenden Präparate, aus denen kein Produkt vom Smp. 98° mehr gewonnen werden konnte.

Dimethylester der Dicarbonsäure C₁₉H₂₈O₄ (V).

1,0 g des Anlagerungsproduktes (I) wurde mit 20 cm³ 2-n. Sodalösung am Wasserbad gekocht. Nach zweistündigem Erwärmen wurde abgekühlt und vorsichtig mit Eisessig angesäuert. Die ausfallende Säure war ölig und krystallisierte nicht. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, gab sie das ursprüngliche Anhydrid vom Smp. 98° zurück. Durch Veresterung mit Diazomethan und Destillation im Hochvakuum wurde ein Dimethylester erhalten, der mit Tetranitromethan deutliche Gelbfärbung zeigte und folgende Konstanten besass:

Sdp. ca. 150° (1 mm); $d_4^{20} = 1,0439$; $n_D^{20} = 1,4940$

$[\alpha]_D = +32^\circ$ (c = 0,672 in Alkohol)

3,469; 3,591 mg Subst. gaben 9,166; 9,523 mg CO₂ und 2,876; 2,927 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₄ Ber. C 72,38 H 9,26% M_D = 97,14

Gef. „ 72,11; 72,38 „ 9,28; 9,12 „ = 97,18

Lactonsäure C₁₉H₂₈O₄ (II).

Durch mehrstündiges Kochen des Anhydrids (Smp. 98°) mit Wasser oder durch zweistündiges Kochen mit 2-n. wässriger Salzsäure wurde fast quantitativ eine feste Säure erhalten, welche aus Benzol

¹⁾ Helv. 17, 229 (1934).

umkrystallisiert den Smp. 208° zeigte. Diese Säure gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr und verhielt sich vollständig gesättigt. Im Gemisch mit einem alten Präparat mit gleichem Schmelzpunkt wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet. Auf Grund der Titration liegt eine Lacton-carbonsäure vor.

3,890 mg Subst. gaben 10,16 mg CO₂ und 3,09 mg H₂O
 14,56 mg Subst. wurden mit 0,01-n. KOH titriert. Verbrauch 4,508 cm³
 $C_{19}H_{28}O_4$ Ber. C 71,22 H 8,81% Äqu.-Gew. 320,4
 Gef. „ 71,28 „ 8,89% „ 323,0
 $[\alpha]_D = -32,0^{\circ}$ (c = 2,00 in 1,5-proz. KOH gelöst)

Lacton-methylester C₂₀H₃₀O₄ (III).

Die Lactonsäure II gab mit Diazomethan in quantitativer Ausbeute einen gut krystallisierten Lacton-methylester, welcher nach dem Umkrystallisieren den konstanten Schmelzpunkt von 156° zeigte. Er gab mit Tetranitromethan keine Färbung und war auf Grund der Mischprobe identisch mit dem früher beschriebenen Derivat gleichen Schmelzpunktes.

3,628; 3,786 mg Subst. gaben 9,522; 9,983 mg CO₂ und 2,941; 3,033 mg H₂O
 3,641 mg Subst. verbrauchten 3,225 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃
 $C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,80 H 9,04 OCH₃ 9,28%
 Gef. „ 71,62; 71,96 „ 9,07; 8,96 „ 9,16%
 $[\alpha]_D = -48,1^{\circ}$ (c = 2,08 in Benzol)

Oxy-dicarbonssäure C₁₉H₃₀O₅ (IV).

100 mg Lactonester III wurden mit 30 cm³ 1-proz. methyl-alkoholischer Kalilauge verseift. Die entstandene Säure wurde aus Essigester umkrystallisiert. Sie schmolz bei etwa 160° unter Zersetzung und ging beim weiteren Erhitzen wieder in die Lactonsäure II vom Smp. 208° über. Auch die Oxy-dicarbonssäure ist gegen Tetranitromethan gesättigt.

3,480 mg Subst. gaben 8,58 mg CO₂ und 2,79 mg H₂O
 6,999 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 4,138 cm³ 0,01-n. NaOH
 $C_{19}H_{30}O_5$ Ber. C 67,43 H 8,94 Äqu.-Gew. 169,2
 Gef. „ 67,28 „ 8,97 „ 169,1
 $[\alpha]_D = -24,1^{\circ}$ (c = 1,16 in Alkohol)

Veresterung mit methanolischer Salzsäure.

Dimethylester C₂₁H₃₂O₄ (VI).

a) Aus dem Anhydrid I¹⁾: 5 g wurden mit 50 cm³ kalt mit Salzsäure gesättigtem Methylalkohol 8 Stunden gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel teilweise abdestilliert, das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen.

¹⁾ Vgl. Goodway und West, Soc. 1939, 1855.

Der so erhaltene Ester siedete in der Hauptsache bei 165° (1 mm), war halogenfrei und gab starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Die physikalischen Konstanten sind weiter unten zusammengestellt.

4,115 mg Subst. gaben 10,909 mg CO_2 und 3,368 mg H_2O
 3,680 mg Subst. verbrauchten $6,254 \text{ cm}^3$ 0,02-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$ Ber. C 72,38 H 9,26 OCH_3 17,81%
 Gef. „ 72,35 „ 9,16 „ 17,58%

b) Aus Lactonester III: 2 g wurden wie oben beschrieben verestert und aufgearbeitet (physikalische Eigenschaften vgl. unten).

3,530 mg Subst. gaben 9,36 mg CO_2 und 2,92 mg H_2O
 Gef. C 72,36 H 9,26%

c) Ein identisches Präparat wurde auch aus der Lactonsäure II erhalten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$ $[\bar{\alpha}]$ Ber. M_D 95,41

- a) $n_D^{20} = 1,4945$; $d_4^{20} = 1,0605$ M_D 95,70 $[\alpha]_D = -193^{\circ}$ ($c = 3,28$ in Alkohol)
 b) „ $= 1,4947$; „ $= 1,0621$ „ 95,60 „ $= -201^{\circ}$ ($c = 2,48$ in Alkohol)
 c) „ $= 1,4952$; „ — — „ $= -197^{\circ}$ ($c = 2,31$ in Alkohol)

Die Konstanten stimmen bis auf gewisse Abweichungen in der spez. Drehung überein. Aus allen Präparaten wurde in ähnlicher Ausbeute die gleiche Dicarbonsäure VII vom Smp. 173° erhalten.

Dicarbonsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (VII).

5 g Dimethylester VI wurden mit 10-proz. methanolischer Kalilauge 4 Stunden gekocht. Beim Aufnehmen der entstandenen Säuren in Petroläther schied sich in etwa 60-proz. Ausbeute eine schwerlösliche krystallisierte Säure ab. Diese konnte aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden und erreichte dann den konstanten Schmelzpunkt von 173° . Sie ist ungesättigt gegen Tetranitromethan und konnte durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht in das primäre Addukt (I) zurückverwandelt werden.

3,727 mg Subst. gaben 9,73 mg CO_2 und 2,96 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Ber. C 71,22 H 8,81%
 Gef. „ 71,25 „ 8,89%

$[\alpha]_D = -217^{\circ}$ ($c = 2,11$ in Alkohol)

Die in Petroläther leichtlöslichen Anteile konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie besaßen eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = -114^{\circ}$ ($c = 1,11$ in Alkohol). Die krystallisierte Säure vom Smp. 173° wird beim Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure ebenfalls isomerisiert. Ein so erhaltenes, in Petroläther leichtlösliches und nicht mehr krystallisierendes Präparat zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D = -120^{\circ}$ ($c = 1,26$ in Alkohol).

Hydrierung des Anlagerungsproduktes I.

a) Mit *Raney*-Nickel. 155,4 mg Anhydrid wurden mit 100 mg *Raney*-Nickel in 15 cm³ Feinsprit hydriert. Nach 2½ Stunden waren 8,8 cm³, nach 14 Stunden 11,3 cm³ (0°, 760 mm) Wasserstoff aufgenommen (Ber. für 1 Mol H₂ = 11,55 cm³). Das Hydrierungsprodukt konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Es wurde deshalb mit 1-n. methanolischer Kalilauge verseift. Da auch die so hergestellte Säure keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde sie mit Diazomethan verestert und durch Destillation gereinigt. Die Analyse des Dimethylesters bestätigt die Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff. Sowohl das hydrierte Anhydrid als auch die Säure und deren Dimethylester geben mit Tetranitromethan noch Gelbfärbung, und auch die Molekularrefraktion des Dimethylesters gibt Werte, die auf eine bicyclische Verbindung mit einer Doppelbindung hinweisen.

Sdp. 150° (1 mm). $n_D^{20} = 1,4937$; $d_4^{20} = 1,0418$; $[\alpha]_D = +33,6^\circ$ ($c = 0,832$ in Alkohol)

3,628 mg Subst. gaben 9,583 mg CO₂ und 3,128 mg H₂O

C₂₁H₃₄O₄ | \overline{I} Ber. C 71,96 H 9,78% M_D 97,62

Gef. „ 72,08 „ 9,65% „ 97,88

b) Mit Platindioxyd. 248,4 mg Anhydrid wurden mit 20 mg vorhydriertem Platindioxyd in 15 cm³ Eisessig hydriert. In 10 Minuten war die für 1 Mol Wasserstoff berechnete Menge aufgenommen; nach der Aufnahme von 37,3 cm³ H₂ (0°, 760 mm) kam die Hydrierung praktisch zum Stillstand (80 Min.). Zwei Mol würden 36,8 cm³ entsprechen. Zur Bestätigung dieses überraschenden Ergebnisses wurde die Hydrierung wiederholt. 161,6 mg Substanz nahmen dabei in 65 Minuten 25,0 cm³ H₂ (0°, 760 mm) auf. Ber. für 2 H₂ = 24,0 cm³ H₂. 2 g Substanz nahmen 307 cm³ H₂ (0°, 760 mm) (Ber. 297 cm³) auf.

cis-Tetrahydro-dicarbonsäure-dimethylester (IX a).

Nach Verdampfen des Eisessigs verblieb ein öliges Hydrierungsprodukt, das zuerst verseift und dann mit Diazomethan verestert wurde. Anhydrid, Säure und Dimethylester waren gegen Tetranitromethan gesättigt. Der durch Destillation gereinigte Dimethylester diente zur Analyse und zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit und der physikalischen Konstanten.

Sdp. 160° (1 mm); $n_D^{20} = 1,4819$; $d_4^{20} = 1,0211$

$[\alpha]_D = -18^\circ$ ($c = 1,16$ in Alkohol)

2,880; 3,962 mg Subst. gaben 7,56; 10,410 mg CO₂ und 2,65; 3,660 mg H₂O

3,054 mg Subst. verbrauchten 5,222 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₂₁H₃₆O₄ Ber. C 71,55 H 10,30 OCH₃ 17,60% M_D 98,08

Gef. „ 71,64; 71,70 „ 10,30; 10,34 „ 17,68% „ 98,39

Verseifung.

22,520; 22,340; 22,006 mg Subst. wurden 8 Stunden mit 0,1-n.; 0,5-n.; 1-n. KOH gekocht
Verbraucht 0,805; 1,192; 1,291 cm³ 0,1-n. KOH

$C_{21}H_{36}O_4$	Ber. Äqu.-Gew.	176,2
	Gef. „	279,8; 187,4; 170,5
	% verseift	63; 94; 100%

cis-Tetrahydro-dicarbonsäure-dianilid (IXb).

Das Dianilid wurde aus dem Dimethylester (IXa) nach der Vorschrift von *Hardy*¹⁾ hergestellt. Zu einer *Grignard*-Lösung aus 250 mg Magnesium und 1,5 g Methyljodid wurden 800 mg Anilin in 15 cm³ absolutem Äther hinzugetropft. Es wurde 15 Minuten am Wasserbad gekocht und dann in der Kälte eine Lösung von 340 mg des Dimethylesters (IXa) in 10 cm³ absolutem Äther zugegeben. Nun wurde eine halbe Stunde am Wasserbade gekocht. Das Rohprodukt war ein Öl, aus dem nach Zugabe von wenig Petroläther 260 mg krystallisierte Anteile erhalten wurden. Diese wurden aus Essigester-Hexan viermal umkrystallisiert, worauf der konstante Schmelzpunkt von 222° (Vak.) erreicht wurde.

$$[\alpha]_D = -28^\circ \text{ (c = 0,740 in Aceton)}$$

3,740; 3,732 mg Subst. gaben 10,766; 10,756 mg CO₂ und 2,955; 2,969 mg H₂O
2,046; 2,596 mg Subst. gaben 0,114; 0,147 cm³ N₂ (15°, 720 mm; 18°, 720 mm)

$C_{31}H_{42}O_2N_2$	Ber. C	78,44	H	8,92	N	5,90%
	Gef. „	78,56; 78,65	„	8,84; 8,90	„	6,26; 6,29%

trans-Tetrahydro-dicarbonsäure-dimethylester (Xb).

1,05 g cis-Dimethylester (IXa) wurden mit einer aus 800 mg Natrium und 20 cm³ absolutem Alkohol bereiteten Äthylat-Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Es wurden dann 2 cm³ Wasser zugegeben und eine halbe Stunde zur Verseifung gekocht. Bei der Aufarbeitung wurde neben Spuren neutraler Anteile eine Säure erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Diese wurde deshalb mit Diazomethan verestert und der Ester durch Destillation gereinigt. Er besass dann folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 160^\circ \text{ (1 mm); } n_D^{20} = 1,4796; d_4^{20} = 1,0214$$

$$[\alpha]_D = +0,9^\circ \text{ (c = 2,176 in Alkohol)}$$

3,848 mg Subst. gaben 10,072 mg CO₂ und 3,543 mg H₂O

$C_{21}H_{36}O_4$	Ber. C	71,55	H	10,30	M _D	98,08
	Gef. „	71,43	„	10,30	„	97,97

trans-Tetrahydro-dicarbonsäure-dianilid (Xb).

Aus 340 mg des Dimethylesters (Xa) wurde wie oben beschrieben das Dianilid bereitet. Die Ausbeute an krystallierten Anteilen betrug

¹⁾ Soc. 1936, 398.

hier nur 100 mg. Das trans-Dianilid erreichte nach sechsmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan den konstanten Schmelzpunkt von 229° (Vak.) und gab mit dem cis-Dianilid eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

$$[\alpha]_D = +44^\circ \quad (c = 0,388 \text{ in Aceton})$$

3,612 mg Subst. gaben 10,397 mg CO₂ und 2,932 mg H₂O

2,334 mg Subst. gaben 0,129 cm³ N₂ (17°, 709 mm)

C ₃₁ H ₄₂ O ₂ N ₂	Ber. C 78,44	H 8,92	N 5,90%
	Gef. „ 78,55	„ 9,08	„ 6,07%

Anlagerungsprodukt aus Caryophyllen und Acetylen-dicarbonester.

1,0 g Caryophyllen (C) und 0,75 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester wurden zusammen im Ölbad ½ Stunde auf 180° erwärmt. Darauf wurde im Hochvakuum destilliert und dabei 0,5 g einer zähflüssigen Fraktion vom Sdp. 160° (1 mm) erhalten. Diese wurde mit 1-n. methanolischer Kalilauge verseift. Die entstandene Säure krystallisierte nach Zugabe von Petroläther (200 mg). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurde der konstante Schmelzpunkt von 120° erreicht.

3,443 mg Subst. gaben 9,053 mg CO₂ und 2,506 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₆ O ₄	Ber. C 71,67	H 8,23%
	Gef. „ 71,76	„ 8,14%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

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