

Mittheilung aus dem Institut von E. Beckmann,  
Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

---

Zur Kenntniss der Sesquiterpene;

von Ernst Deussen.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 21. December 1907.)

A. Weitere Untersuchungen  
in der Caryophyllenreihe.

[Mitbearbeitet von Arnold Lewinsohn<sup>1)</sup>.]

*Ueber das Caryophyllen der Literatur.*

Am Schlusse meiner ersten Abhandlung<sup>2)</sup> sprach ich die Vermuthung aus, dass das Caryophyllen aus zwei isomeren Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sein könne. Diese Vermuthung hat sich bestätigt, wie aus Folgendem hervorgeht.

Das zur Verfügung stehende Caryophyllen<sup>3)</sup> ( $\alpha_D = -8,9^\circ$  im Mittel) wurde im Vacuum einer häufigen fractionirten De-

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten vergl. in der Inaug.-Dissert. des Herrn Lewinsohn, Leipzig 1908; über den Antheil an diesen Untersuchungen siehe ebenda.

<sup>2)</sup> Diese Annalen **356**, 22.

<sup>3)</sup> Das Material stammte wie früher aus der Fabrik von Heine & Co.; zum Vergleiche wurde auch Nelkenstielöl von Schimmel & Co.

stillation unterworfen und hierdurch in Antheile zerlegt, deren optisches Drehungsvermögen theils geringer, theils bedeutend grösser als  $-8,9^{\circ}$  war. Durch weiteres Fractioniren wurden zwei Kohlenwasserstoffe gewonnen, deren physikalische Eigenschaften, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, etwas verschieden sind.

	I.	II.	III. <sup>4)</sup>
Siedep.	132—134 <sup>0</sup> <sub>16 mm</sub>	128—128,5 <sup>0</sup> <sub>17 mm</sub>	123—124 <sup>0</sup> <sub>14,5 mm</sub>
$\alpha_D$	— 4,67 <sup>0</sup> <sub>20</sub>	— 23,57 <sup>0</sup> <sub>17</sub>	— 25,03 <sup>0</sup> <sub>20</sub>
d	0,90346 <sup>0</sup> <sub>20</sub>	0,91034 <sup>0</sup> <sub>17</sub>	0,8990 <sup>0</sup> <sub>20</sub>
$n_D$	1,49973 <sup>0</sup> <sub>20</sub>	1,49899 <sup>0</sup> <sub>17</sub>	1,49617 <sup>0</sup> <sub>20</sub>
MR	66,45 ( $[\eta] = 66,15$ )	65,86	66,31

Die verschiedene Constitution der Kohlenwasserstoffe I und II konnte experimentell dadurch erwiesen werden, dass sie sich gegen Nitrosylchlorid und salpetrige Säure verschieden verhielten. Während der schwach linksdrehende eine Ausbeute von 20,8 pC. Nitrosochlorid und 8,2 pC. blauem Nitrosit gab, lieferte der optisch active nur ganz geringe Mengen Nitrosochlorid und an Nitrosit 0,5 pC.

Zu erwähnen ist an dieser Stelle, dass bei der fractionirten Destillation von Caryophyllen Antheile von  $\alpha = -8^{\circ}$  bis  $-9,6^{\circ}$  erhalten wurden, die 4,5—4,0 pC. Nitrosochlorid und 19,5—22 pC. Nitrosit lieferten. Dass die Kohlenwasserstoffe unter I und II nicht völlig rein sein konnten, ist ja nach der Darstellungsweise erklärlich. Die optische Activität des Kohlenwasserstoffes II würde ohne Zweifel durch weitere Reinigung zunehmen, ebenso die des Kohlenwasserstoffes I abnehmen und dem Werthe  $0^{\circ}$  zustreben.

*Es liegt nach allem klar zu Tage, dass das Caryophyllen der Literatur nicht einheitlich ist, sondern in ziemlichen Mengen*

---

herangezogen. Für die Ueberlassung dieses Postens sage ich der Firma und insbesondere Herrn Dr. Gildemeister meinen besten Dank.

<sup>4)</sup> a. a. O.

noch einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff enthält. Das Caryophyllen ist vermuthlich inactiv.

Ferner ist aus den Untersuchungen zu entnehmen, dass dem blauen Nitrosit ein bestimmter Kohlenwasserstoff zu Grunde liegt, der aber von dem inactiven sicher verschieden ist. Da nun der Kohlenwasserstoff mit  $\alpha_D = -23,57$  nur sehr wenig blaues Nitrosit und in ganz geringen Mengen Nitrosochlorid liefert, während gut fractionirte Antheile aus den Sesquiterpenen des Nelkenstielöles mit einem  $\alpha$  von  $-8^\circ$  bis  $-9,6^\circ$  bis zu 22 pC. Nitrosit gaben, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass dies Sesquiterpen drei Kohlenwasserstoffe enthält, die durch fractionirte Destillation sehr schwer zu trennen sind, falls wir nicht annehmen wollen, dass die Bildung des blauen Nitrosits einer invertirenden Wirkung der salpetrigen Säure zuzuschreiben ist.

Was den Kohlenwasserstoff III betrifft, der aus der Mutterlauge der Nitrositdarstellung gewonnen wurde, so ist es auffällig, dass dessen physikalische Daten ziemlich gut mit den unter II angegebenen übereinstimmen. Und doch müssen die beiden Kohlenwasserstoffe verschieden sein, da der unter III, wie in der ersten Abhandlung Seite 21 ausgeführt wurde, ein bei  $122^\circ$  schmelzendes Nitrosochlorid zu rund 25 pC. liefert. Weitere Untersuchungen werden darüber Klarheit schaffen.

#### *$\alpha$ -Caryophyllennitrosobromid.*

Da bis jetzt in der Sesquiterpenreihe Nitrosobromide nicht bekannt geworden sind, schien es von Interesse, in der Caryophyllenreihe eine derartige Verbindung darzustellen. Dies gelang auch ohne Schwierigkeit aus einem Caryophyllen mit  $\alpha = -10,0^\circ$  und  $d = 0,908$ . Eine Mischung von je 5 ccm Caryophyllen, Essigäther, Alkohol und Aethylnitrit wurde auf  $-20^\circ$  abgekühlt, dazu ganz allmählich 5 ccm mit trockenem Bromwasserstoff gesättigten Aethers zugegeben. Es schied sich sofort das Nitrosobromid aus, das, wie beim Robnitrosochlorid angegeben (vergl. erste Abhandlung, Seite 4), durch Essigäther

enthaltenden Alkohol gereinigt und dann aus Chloroform umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 8 pC. Die reinen Krystalle schmolzen bei 144—145° unter starker Zersetzung und waren optisch inactiv. Eine Brombestimmung zeigte, dass ein Nitrosobromid vorlag.

0,1580 g gaben 0,0964 AgBr = 25,96 pC. Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{24}NOBr$	
Br	25,45	25,96

Das Nitrosobromid lieferte, mit Natriummethylat erhitzt, das bei 116° schmelzende inactive  $\alpha$ -Nitrosocaryophyllen. Seiner Inactivität wegen soll das Nitrosobromid als  $\alpha$ -Caryophyllennitrosobromid bezeichnet werden.

*Ueber die Addition von Brom an  $\alpha$ -Nitrosocaryophyllen.*

Zu einer Auflösung von  $\alpha$ -Nitrosocaryophyllen in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Kühlung die zwei Atomen entsprechende Menge Brom, ebenfalls in Chlorkohlenstoff gelöst, zugegeben; es schied sich ein zäher, gelblicher Körper aus, aus dem durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol farblose, prismatische Nadeln erhalten wurden; so gereinigt, schmilzt die Substanz unter Zersetzung bei 185—186°. Sie erwies sich als optisch inactiv.

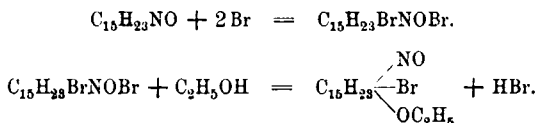
I. 0,1150 g gaben 0,0606 AgBr == 22,43 pC. Br.

II. 0,1012 g „ 0,0538 AgBr = 22,62 pC. Br.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{15}H_{23}NOBr_2$	$C_{15}H_{23}NOBr(OC_2H_5)$	I.	II.
Br	40,71	22,346	22,43	22,62

Hiernach konnte es ein Dibromid, das man nach den Versuchsbedingungen erwarten müsste, nicht sein, auch ein Gemisch von zwei Verbindungen mit verschiedenem Bromgehalt konnte nicht vorliegen, da die Krystalle unter dem Mikroskope durchaus einheitlich aussahen. Für den Augenblick ist nur die Annahme gerechtfertigt, dass dem primär entstandenen Di-

bromid beim Umkrystallisiren mit Alkohol ein Bromatom entzogen und durch Oxäthyl ersetzt wird:



In der That stimmt die Brombestimmung recht gut auf einen derartig zusammengesetzten Körper. Durch Anwendung von Methylalkohol wird sich vielleicht Klarheit über die Zusammensetzung dieser Verbindung schaffen lassen.

### Chemisches Verhalten des blauen Nitrosits.

#### a. Ueber das Caryophyllennitrosat vom Schmelzp. 130,5<sup>0.5)</sup>

Den früheren Ausführungen ist berichtend hinzuzufügen, dass eine erneute polarimetrische Messung, zu der Benzol als Lösungsmittel benutzt wurde, Rechtsdrehung der gelösten Substanz ergab. Die früheren Messungen waren unter Anwendung von Petroläther, der nur in der Wärme merklich Nitrosat auflöst, vorgenommen worden. Hieraus ist der Fehler zu erklären, dass der Körper als inactiv bezeichnet wurde.

Die polarimetrischen Messungen in Benzol ergaben folgende Werthe:

$$\begin{aligned} s &= 0,096 \text{ g, } L (\text{Benzol}) = 6,024 \text{ g, } p = 1,5686 \text{ pC., } t = 18^{\circ}, \\ d &= 0,8849, l = 1 \text{ dm.} \\ \alpha &= +0,79^{\circ} \text{ und } \alpha_D = +56,91^{\circ}. \end{aligned}$$

#### b. Ueber die Einwirkung von Chromsäure auf das blaue Nitrosit.

Um das Verhalten des Nitrosits gegen Oxydationsmittel zu studiren, wurde dasselbe in Eisessiglösung mit Chromsäure (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) zusammengebracht. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Gemisch zwei Stunden lang auf siedendem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser mehrmals

<sup>5)</sup> Vergl. 1. Abhandlung Seite 19.

mit Aether ausgezogen. Aus dieser Aetherlösung schied sich nach längerem Stehen ein fester Körper aus, der nach Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol lange, federartige Krystalle vom constanten Schmelzp.  $131-131,5^{\circ}$  ergab. Aus heissem Alkohol oder heissem Petroläther umkrystallisirt, erhält man sie als derbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkte. Die Ausbeute an Rohproduct (Schmelzp.  $127-128^{\circ}$ ) betrug 7 pC.

- I. 0,1692 g gaben 14,5 ccm feuchtes Stickgas bei  $16,5^{\circ}$  und 746 mm Druck.  
 II. 0,1430 g gaben 12,2 ccm feuchtes Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 749 mm Druck.  
 III. 0,1244 g gaben 0,2788  $\text{CO}_2$  und 0,0890  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 IV. 0,1388 g „ 0,3122  $\text{CO}_2$  „ 0,0990  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 V. 0,1278 g „ 0,2868  $\text{CO}_2$  „ 0,0908  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für		Gefunden				
	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	61,23	60,75	—	—	61,12	61,34	61,20
H	7,48	8,17	—	—	8,00	7,98	7,94
N	9,52	9,47	9,73	9,75	—	—	—

Die Analysenzahlen stimmen am besten auf die Formel eines Nitrosats  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ . Es ist ungesättigt, denn Brom-Eisessig wird sofort entfärbt, ebenso Permanganat; es wird weder von verdünntem noch concentrirtem Alkali, auch nicht von Säuren gelöst und ist rechtsdrehend:

$$s = 0,3042 \text{ g, } L(\text{Benzol}) = 14,4300 \text{ g, } p = 2,0885 \text{ pC., } t = 16,5^{\circ}, \\ d = 0,8828, l = 2 \text{ dm.}$$

$$\alpha = +2,17^{\circ} \text{ und } \alpha_D = +58,846^{\circ}.$$

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab für eine 2,1-procentige Lösung den Werth 268,1, berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 = 294$ . Die Verbindung ist demnach monomolekular.

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften dieses Nitrosats mit denen des unter a. angeführten (vergl. auch erste Abhandlung, Seite 19), so findet man auffallende Uebereinstimmung.

## Nitrosat.

	Unter a.	Unter b. angegeben
Schmelzp.	130,5°	131—131,5°
$\alpha_D$	+ 56,91 <sub>18</sub> °	+ 58,846 <sub>18,5</sub> °

Da ein Gemisch beider Nitrosate bei 130—131° schmolz, so kann man sie wohl als identisch bezeichnen.

In den Mutterlaugen des unter b. angeführten Nitrosats fanden sich rosettenartig angeordnete Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 156—157° ohne Zersetzung schmolzen. Eine orientierende Analyse ergab, dass sie Stickstoff enthielten und eine vom Nitrosat verschiedene Zusammensetzung hatten. Das vorhandene Material reichte zur weiteren Charakterisierung noch nicht aus.

c. Ueber die Einwirkung von siedendem Alkohol auf das blaue Nitrosit.

Erhitzt man das Nitrosit am Rückflusskühler auf siedendem Wasserbade, so erhält man neben geringen Mengen einer krystallinischen Verbindung, die Stickstoff enthielt, ein dünnflüssiges Oel, das mit Wasserdampf übergetrieben werden kann. Die Menge des gereinigten Oeles beträgt circa 60 pC. des angewandten Nitrosits. Bei zweimaliger Destillation im Vacuum (zuletzt über metallischem Natrium) erhält man ein Oel vom Siedep.<sub>14,5 mm</sub> 125—125,5°; die Analyse ergab die Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

0,1752 g gaben 0,5660 CO<sub>2</sub> und 0,1874 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	
C	88,15	87,90
H	11,85	11,97

Der Kohlenwasserstoff hat folgende physikalische Eigenschaften:

$d_{10}^{20} = 0,89941$ ,  $\alpha_{D10}^{20} = -26,174^{\circ}$ ,  $n_{D10}^{20} = 1,49665$ ,  $MR = 66,38$   
(ber. für  $\gamma^{20} 66,15$ ).

Nach der Molekularrefraction zu schliessen, ist dieser Kohlenwasserstoff zweifach ungesättigt, gehört also dem bicyklischen System ein. Brom wird unter Entwicklung von HBr aufgenommen. Die Linksdrehung des Oeles gegenüber der Rechtsdrehung des Ausgangsmaterials ist vielleicht der invertirenden Wirkung der salpetrigen Säure zuzuschreiben. Ein festes Nitrosit konnte nicht erhalten werden, dagegen in guter Ausbeute ein Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $116^{\circ}$ , das sich durch Aceton in zwei Isomere vom Schmelzp.  $122^{\circ}$  und  $146^{\circ}$  zerlegen liess. Sie sind identisch mit den auf Seite 253 ff. zu beschreibenden Nitrosochloriden.

Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes ( $125-125,5^{\circ}_{14,5\text{ mm}}$ ) ist recht constant. Da nun die Ausbeute an Nitrosochlorid 80 pC. (Rohproduct) beträgt, so spricht alles dafür, dass das Oel verhältnissmässig rein ist.

Auffällig ist, dass der Kohlenwasserstoff in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem aus dem Rohcaryophyllen und mit dem aus der Mutterlauge des blauen Nitrosits gewonnenen viel Aehnlichkeit hat, wie folgende Gegenüberstellung zeigt (die Molekularrefraction, die bei allen drei für zwei Aethylenbindungen spricht, ist weggelassen):

	I.	II.	III.
	(aus Rohcaryophyllen)	(aus d. Mutterlauge des blauen Nitrosits)	(aus blauem Nitrosit + sied. Alkohol)
Siedep.	$128-128,5^{\circ}_{17\text{ mm}}$	$123-124^{\circ}_{14,5\text{ mm}}$	$125-125,5^{\circ}_{14,5\text{ mm}}$
$\alpha_D$	$-23,57^{\circ}_{17}$	$-25,03^{\circ}_{30}$	$-26,17^{\circ}_{19}$
d	$0,91034^{\circ}_{17}$	$0,8990^{\circ}_{20}$	$0,89951^{\circ}_{19}$
$n_D$	$1,49899^{\circ}_{17}$	$1,49617^{\circ}_{20}$	$1,49665^{\circ}_{19}$

Die Identität der Kohlenwasserstoffe unter I und II ist, wie schon Seite 246 angedeutet, zur Zeit noch fraglich, dagegen können II und III viel eher schon als identisch angesprochen werden; denn sie sind ja beide der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt gewesen und liefern beide dasselbe Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $122^{\circ}$ , bezw. Gemisch von zwei



Isomeren mit dem Schmelzp.  $122^{\circ}$  und  $146^{\circ}$ . III ist ohne Zweifel der chemisch reinere Kohlenwasserstoff.

*Ueber das Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $122^{\circ}$ .<sup>6)</sup>*

Bei der Darstellung des blauen Nitrosits war aus den Mutterlaugen ein bicyklischer Sesquiterpenkohlenwasserstoff gewonnen worden und hieraus durch Anlagerung von  $\text{NOCl}$  ein Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $122^{\circ}$  (wie schon kurz erwähnt). Bei der Umsetzung mit Anilin wurde ein Anilid erhalten, doch die Ausbeute blieb beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurück. Ich schloss daraus, dass das Nitrosochlorid aus zwei Isomeren zusammengesetzt sein müsse, von denen nur das eine mit Anilin reagiert.

Zur Trennung wurde das Nitrosochlorid mit Aceton behandelt, in welchem die beiden Isomere in verschiedenem Grade löslich sind. Der in Aceton löslichere Antheil wurde nach Umkrystallisiren aus Aceton-Alkohol in Form von verfilzten, dünnen Nadelchen vom Schmelzp.  $122^{\circ}$  erhalten (bei schnellerem Erhitzen bei  $123\text{--}124^{\circ}$ ). Die Krystalle schmolzen unter Grünfärbung, Aufschäumen und weiterer Zersetzung.

Dass ein Nitrosochlorid vorlag, wurde durch eine Chlorbestimmung erwiesen.

0,1258 g gaben 0,0654  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NOCl}$	
Cl	13,145	12,86

Dies Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $122^{\circ}$  ist rechtsdrehend.

$s = 0,4906$  g,  $l$  (Chloroform) 19,1972 g,  $p = 2,491$  pC.,  $t = 20,5^{\circ}$ ,  
 $d = 1,4737$ ,  $l = 2$  dm.

$\alpha = +1,08^{\circ}$  und  $\alpha_D = +14,71^{\circ}$ .

Die Drehungsrichtung ist also von der des Ausgangsmaterials ( $\alpha_D = -25^{\circ}$ ) verschieden.

Die Umsetzung des Nitrosochlorids mit Benzylamin bietet

<sup>6)</sup> Vergl. 1. Abhandlung Seite 21.

aus gleich zu erörternden Gründen einiges Interesse. Es wurde mit zwei Mol. der genannten Base in bekannter Weise in Reaction gebracht. Man erhält nach Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol lange, weiche Nadeln vom Schmelzp. 172—173°.

0,1198 g gaben 8,9 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{28}(NOH)NHCH_2C_6H_5$	
N	8,25	8,49

Das Nitrolbenzylamin dreht stark nach rechts.

$s = 0,8742$  g, L (Chloroform) = 22,9614 g,  $p = 3,6685$  pC.,  $t = 20^\circ$ ,  
 $d = 1,4560$ ,  $l = 2$  dm,

$\alpha = +24,17^\circ$  und  $\alpha_D = +226,26^\circ$ .

Die Drehungsrichtung ist also die des Nitrosochlorids, die Abspaltung des Chlors hat keinen Wechsel in der Drehungsrichtung herbeigeführt.

Bemerkenswerth ist, dass dies Nitrosochlorid mit Anilin in Benzollösung ein Anilid liefert, das bei 187° unter Rothfärbung schmilzt. Auch diese Nitrolbase dreht nach rechts; es wurde für  $\alpha_{D17^\circ} +134,87^\circ$  gefunden.

Das zweite isomere Nitrosochlorid bleibt bei der Behandlung mit Aceton zum grössten Theile ungelöst und wird aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so harte, glänzende Rhombendodekaëder, die bei 146° (wenn langsam), bei 147° bis 148° (falls schneller erhitzt) unter Grünfärbung und Aufschäumen schmelzen. Dass ein Nitrosochlorid vorlag, zeigt die folgende Cl-Bestimmung.

0,1002 g gaben 0,0524 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{24}NOCl$	
Cl	13,145	12,93

Die optische Untersuchung ergab Folgendes:

$s = 0,6696$  g, L (Chloroform) = 19,3424 g,  $p = 3,346$  pC.,  $t = 18^\circ$ ,  
 $d = 1,4635$ ,  $l = 2$  dm,

$\alpha = -3,30^\circ$  und  $\alpha_D = -33,69^\circ$ .

Dieses Nitrosochlorid ist also linksdrehend im Gegensatz zu dem rechtsdrehenden Isomeren. Die Drehungsrichtung ist dieselbe geblieben wie die des Ausgangsmaterials.

Was das Mengenverhältniss betrifft, in welchem die beiden Isomeren neben einander vorkommen, so entsteht die niedriger schmelzende Modification (Schmelzp.  $122^{\circ}$ ) in neun Mal grösserer Menge als die höher schmelzende (Schmelzp.  $146^{\circ}$ ).

Die Umsetzung des Nitrosochlorids vom Schmelzp.  $146^{\circ}$  mit Benzylamin wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Es resultirten nach Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol weiche Nadeln vom constanten Schmelzp.  $172-173^{\circ}$ .

0,1726 g gaben 12,7 ccm feuchtes Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{23}(NOH)NHCH_2C_6H_5$	
N	8,25	8,43

Das Nitrolbenzylamin ist stark rechtsdrehend:

$$s = 0,2954 \text{ g, } L (\text{Chloroform}) = 17,2992 \text{ g, } p = 1,6790 \text{ pC., } t = 18^{\circ}, \\ d = 1,4680, l = 2 \text{ dcm,} \\ \alpha = +10,81^{\circ} \text{ und } \alpha_1 = +219,30^{\circ}.$$

Die Drehungsrichtung ist also von der des Ausgangsmaterials verschieden.

Mit Anilin wurde kein festes Anilid erhalten.

Die Umsetzung mit Benzylamin führte zu dem interessanten Ergebnisse, dass die erhaltene Nitrolaminbase identisch ist mit der aus dem Nitrosochlorid vom Schmelzp.  $122^{\circ}$ , ferner auch mit dem  $\beta$ -Caryophyllennitrolbenzylamin des  $\beta$ -Caryophyllennitrosochlorids (Schmelzp.  $159^{\circ}$ ).<sup>7)</sup>

Eine Gegenüberstellung zeigt dies zur Genüge:

- 1) Nitrosochlorid Schmelzp.  $122^{\circ}$ ,  $\alpha_D (\text{Chloroform}) = +14,71^{\circ}$ .
- 2) Nitrosochlorid Schmelzp.  $146^{\circ}$ ,  $\alpha_D (\text{Chloroform}) = -33,69^{\circ}$ .
- 3)  $\beta$ -Caryophyllennitrosochl. Schmelzp.  $159^{\circ}$ ,  $\alpha_D (\text{Benzol}) = -98,07^{\circ}$ .

<sup>7)</sup> Vergl. 1. Abhandlung Seite 10.

1) Nitrolbase Schmelzp.  $172-173^{\circ}$ ,  $\alpha_D$  (Chloroform) =  $+226,16^{\circ}$ .

2) Nitrolbase Schmelzp.  $172-173^{\circ}$ ,  $\alpha_D$  (Chloroform) =  $+219,30^{\circ}$ .

3) Nitrolbase Schmelzp.  $172-173^{\circ}$ ,  $\alpha_D$  (Chloroform) =  $+221,43^{\circ}$ .

An der Identität der drei Basen ist nicht mehr zu zweifeln, obwohl sie aus verschiedenen Nitrosochloriden hervorgegangen sind. Bemerkenswerth ist, dass das Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt  $122^{\circ}$  ein Anilid bildet.

*Auf jeden Fall ist die Erscheinung bei den Sesquiterpenen noch nicht beobachtet worden, dass drei Nitrosochloride vom verschiedenen Schmelzpunkte und verschiedenen Drehungsvermögen dasselbe rechtsdrehende und bei derselben Temperatur schmelzende Nitrolamin liefern.*

#### *Ueber einen neuen tricyklischen Kohlenwasserstoff.*

Wenn man an den Kohlenwasserstoff vom Siedep.<sub>14,5 mm</sub>  $123-124^{\circ}$  und  $\alpha_D = -25,03^{\circ}$  (siehe Seite 252) NOCl anlagert und das entstandene Nitrosochloridgemisch abfiltrirt, so lässt sich aus der Mutterlauge durch Wasserdampfdestillation ein Oel übertreiben, das unter Hinterlassung eines beträchtlichen dicken Rückstandes bei  $130-140^{\circ}$ <sub>1,5 mm</sub> destillirt. Um das Oel von geringen Beimengungen sauerstoffhaltiger Antheile zu befreien, wurde es über Natrium destillirt, wobei es bei  $132^{\circ}$  bis  $134^{\circ}$  fast farblos übergang.

I. 0,1320 g gaben 0,4232 CO<sub>2</sub> und 0,1384 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1440 g „ 0,4622 CO<sub>2</sub> „ 0,1536 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	I.	II.
C	88,15	87,44	87,54
H	11,85	11,73	11,93

Dieser Kohlenwasserstoff C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> zeigte folgende physikalische Eigenschaften:

$d_{15}^0 = 0,9310$ ,  $\alpha_{D18} = -22,28^{\circ}$ ,  $n_{D18} = 1,50085$ , MR = 64,59  
(berechnet für  $\bar{r} = 64,45$ ).

Der Kohlenwasserstoff gehört — wenigstens nach seiner Molekularrefraction — dem tricyklischen Systeme an; er addirt

$N_2O_3$  unter Bildung eines krystallinischen, weissen Nitrosits, dessen Schmelzpunkt vorläufig bei  $175^0$  gefunden wurde. Eine Untersuchung steht noch aus.

In der Sesquiterpenreihe sind bis jetzt folgende tricyklischen Kohlenwasserstoffe bekannt.

Cedren <sup>8)</sup> Siedep. $261-262^0$ , $d = 0,9359$ , $MR = 64,13$	} Berechnet für   $= 64,45$ .
Patschulen <sup>9)</sup> Siedep. $254-256^0$ , $d = 0,939$ , $MR = 64,02$	
Cloven <sup>10)</sup> Siedep. $261-263^0$ , $d = 0,930$ , $MR = 64,77$	
Der neue Kohlenwasserstoff Siedep. $17\text{ mm } 132-134^0$ , $d = 0,9310$ , $MR = 64,59$	

Der neue Kohlenwasserstoff zeigt die meiste Aehnlichkeit mit Cloven, das ja im genetischen Zusammenhange mit Caryophyllen steht. Wallach nämlich gewann es aus dem Caryophyllenalkohol durch Wasserabspaltung. Ueber das optische Verhalten des Clovens ist nichts bekannt. Um dasselbe zu bestimmen, wurde nach der Vorschrift von Wallach Cloven dargestellt. Aus 20 g Caryophyllenalkohol wurden 12 g eines schwach gelbgefärbten Rohöles gewonnen, das nach Trocknen über Pottasche und durch darauffolgendes Destilliren über Natrium gereinigt wurde. Folgende Fractionen wurden hierbei erhalten:

- 1) Fr. Siedep.  $131^0$  bei 15,5 mm Druck 0,5 g (Vorlauf).
- 2) Fr. Siedep.  $131-139^0$  bei 15,5 mm Druck 8,0 g (Hauptmenge).
- 3) Fr. Siedep.  $139-143^0$  bei 15,5 mm Druck 2,0 g.
- 2)  $d_{19}^0 = 0,92223$ ,  $\alpha_{1\text{ decm}} = +1,30^0$ ,  $n_{D19} = 1,4740$ ,  $MR = 64,85$ .
- 3)  $d_{19}^0 = 0,92786$ ,  $\alpha_{1\text{ decm}} = +2,75^0$ ,  $n_{D19} = 1,50085$ ,  $MR = 64,81$ .

Hiernach dürfte obiger neuer Kohlenwasserstoff kaum mit Cloven identisch sein. Dafür spricht auch, dass Cloven mit  $N_2O_3$  kein festes Nitrosit liefert. Nach vorliegendem Versuchsmaterial ist das Cloven der Literatur schwach rechtsdrehend (oder inactiv?) und wohl kaum einheitlicher Natur.

<sup>8)</sup> Chapman und Burgess, Chem. News **74**, 95.

<sup>9)</sup> Wallach und Tuttle, diese Annalen **279**, 396.

<sup>10)</sup> Wallach, diese Annalen **271**, 294.

Annalen der Chemie **359**. Bd.

*Ueber die Oxydation von Caryophyllen ( $\alpha = -14^{\circ}$ ).*

Ueber die Oxydation von Caryophyllen aus Nelkenstiöl ist bis jetzt nichts bekannt geworden.

Caryophyllen ( $\alpha = -14^{\circ}$ ) giebt mit stark verdünnter wässriger Kalipermanganatlösung (für vier Atome Sauerstoff berechnete Menge) bei  $0^{\circ}$  trotz vorsichtigen Arbeitens in ziemlicher Menge Oxalsäure. Bei Anwendung von nur zwei Atomen Sauerstoff wurde neben Oxalsäure ohne besondere Schwierigkeit noch ein anderes Oxydationsproduct in folgender Weise isolirt.

20 g Caryophyllen werden in einem geräumigen Glasgefässe mit circa 200 g Wasser versetzt und auf  $0^{\circ}$  abgekühlt; unter beständigem Rühren mittelst Rührwerkes wird die für zwei Atome Sauerstoff berechnete Menge Permanganat, in Wasser gelöst, tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann auf dem Wasserbade etwas eingedampft und von dem Manganschlamme abgesaugt. Das stark eingedampfte Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure bis fast zur neutralen Reaction. Nun wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Filtrate lässt man in einer Glasschale freiwillig verdunsten, wobei eine braune, syrupöse Flüssigkeit zurückbleibt, die nach einiger Zeit Krystalle ansetzt. Saugt man den Krystallbrei scharf ab, so bleiben ziemlich weisse Krystalle auf dem Filter zurück, während die braune Mutterlauge reichlich Kalisalze enthält. Die Krystalle werden zur weiteren Reinigung in viel siedendem Lignoïn gelöst; beim vorsichtigen Krystallisiren kommen theils lange Nadeln, theils glänzende, dünne Blättchen heraus. Durch fractionirte Krystallisation aus heissem Lignoïn konnten Nadeln und Blättchen ziemlich vollständig getrennt werden. Beide Krystallformen schmolzen bei  $120,5^{\circ}$  zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit; ihre Lösungen in Benzol drehten das polarisirte Licht gleich stark nach links, auch die Verbrennungen ergaben dieselben Werthe; also müssen beide Krystallformen die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

Die Verbrennungen (der Blättchen) lieferten auf die Formel  $C_{15}H_{22}O_4$  stimmende Zahlen.

I. 0,1108 g gaben 0,2729  $CO_2$  und 0,0838  $H_2O$ .

II. 0,0992 g „ 0,2445  $CO_2$  „ 0,0763  $H_2O$ .

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,67	67,17	67,22
H	8,27	8,46	8,60
O	24,06	—	—

Das Oxydationsproduct ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln löslich, auch in Wasser, dagegen unlöslich in kaltem Ligroin. Mit Semicarbazid oder mit Hydroxylamin reagiert es nicht. Erhitzt man die Krystalle mit überschüssiger wässriger Natronlauge eine halbe Stunde auf  $100^\circ$ , dampft dann unter Einleiten von  $CO_2$  zur Trockne und zieht mit heissem Alkohol aus, so erhält man die Krystalle unverändert zurück. Ein lactonartiger Körper scheint hiernach nicht vorzuliegen. Als recht auffallend erscheint mir die Thatsache, dass die Krystalle einen lange andauernden bitteren, an Chinin erinnernden Geschmack besitzen. Die Ausbeute aus Caryophyllen von  $\alpha = -14^\circ$  betrug rund 5 pC.

Nach orientirenden Versuchen zu schliessen, scheint das Oxydationsproduct nicht dem inactiven Kohlenwasserstoffe im „Caryophyllen“ anzugehören, sondern dem linksdrehenden.

## B. Ueber Cadinen;

von *Denselben.**Einwirkung von Chlor und Brom auf l-Cadinendichlorhydrat  
bzw. -dibromhydrat.*

Leitet man in eine Lösung von l-Cadinendichlorhydrat in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlichte und unter Kühlung trockenes Chlorgas ein, so beginnt bald eine Salzsäureentwicklung. Wenn diese beendet ist, lässt man die Reactionsflüssigkeit in einer Glasschale verdunsten. Der zähe, rein weisse Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst und durch kaltes Wasser gefällt. Der entstandene flockige Niederschlag lässt sich dann gut absaugen. Durch Lösen in Alkohol und Verdunsten wird ein weisses, sandiges Pulver erhalten, das in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich ist, bis jetzt aber noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Product schmilzt bei 65—70° ohne Zersetzung.

Die folgenden Analysen sind mit Material von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

- I. 0,1812 g gaben 0,2402 CO<sub>2</sub> und 0,0658 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1604 g    „    0,2190 CO<sub>2</sub>    „    0,0594 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1830 g    „    0,2482 CO<sub>2</sub>    „    0,0706 H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1478 g    „    0,3534 AgCl.  
 V. 0,2326 g    „    0,5534 AgCl.  
 VI. 0,1630 g    „    0,3888 AgCl.  
 VII. 0,2042 g    „    0,4826 AgCl.  
 VIII. 0,2084 g    „    0,4922 AgCl.

Berechnet für			Gefunden		
	$C_{15}H_{20}Cl_8$	$C_{15}H_{18}Cl_8$	I.	II.	III.
C	37,21	37,36	36,16	37,23	36,99
H	4,16	3,77	4,07	4,15	4,32

Berechnet für		Gefunden					
	$C_{15}H_{20}Cl_8$	$C_{15}H_{18}Cl_8$	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Cl	58,63	58,87	59,04	58,82	58,99	58,47	58,40



Die Zahlen stimmen auf die Formeln  $C_{15}H_{20}Cl_8$  und  $C_{15}H_{18}Cl_8$ , also auf ein Cadinendichlorhydrat, in welchem sechs Wasserstoffatome durch sechs Atome Chlor ersetzt sind. Nach allen in der Sesquiterpenreihe gemachten Beobachtungen ist anzunehmen, dass das amorphe Chlorirungsproduct ein Gemenge von Isomeren ist, die sich gegenseitig am Krystallisiren verhindern; es ist optisch activ und zwar linksdrehend. Zwei Bestimmungen mit Material von zwei verschiedenen Darstellungen ergaben für  $\alpha_D - 31,04^\circ$  und  $- 30,36^\circ$ , also ziemlich gut übereinstimmende Werthe.

Gladstone und Hibbert<sup>11)</sup> erhielten übrigens, als sie in eine Chloroformlösung von Kautschuk Chlor einleiteten, ein Product von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}Cl_8$ , das auch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die Einwirkung von Brom auf Cadinendibromhydrat wurde in analoger Weise durchgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass ein wenig  $HgCl_2$  als Katalysator zugegeben wurde, da ohne diesen Zusatz keine Substitution stattfand. Die Reinigung gestaltete sich schwieriger und lieferte schliesslich ein amorphes, graugefärbtes Pulver. Die Analysen ergaben 66,29 pC. bzw. 66,08 pC. Brom, Zahlen, die auf die Zusammensetzung  $C_{15}H_{23}Br_5$  schliessen lassen. Es sind also nur drei Atome Brom substituierend eingetreten. Das Bromirungsproduct schmilzt unscharf bei  $100^\circ$  unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung und ist unbeständiger als die Chlorverbindung.

<sup>11)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 783.

