

## 5-Nitro-4-benzoylnaphthalsäure-imid.

Das beschriebene Nitro-benzoyl-naphthalsäure-anhydrid läßt sich durch Einwirkung von Ammoniak leicht in das Imid verwandeln. Zu diesem Zwecke erhitzt man es längere Zeit mit überschüssigem konz. Ammoniak auf dem Wasserbade. Das gebildete bräunlichgelbe Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, sternartig gruppierte Säulen vom Schmp.  $302-304^0$  (unter Zersetzung).

0.2073 g Sbst.: 15 ccm N ( $21^0$ , 749 mm). — 0.1827 g Sbst.: 13.3 ccm N ( $20^0$ , 751 mm).  
 $C_{19}H_{10}O_3N_2$ . Ber. N 8.10. Gef. N 8.28, 8.38.

Wie aus den vorstehenden Beschreibungen zu ersehen ist, zeigt das  $\alpha$ -Benzoyl-acenaphthen sowohl bei der Schmelze mit Schwefel wie auch bei den anderen Reaktionen die nämliche Aktivität der Methylengruppen in seinem seitlichen Ring wie seine Muttersubstanz, das Acenaphthen.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität.

#### 412. J. Herzenberg und S. Ruhemann: Über das blaue Öl des Braunkohlen-Teers.

[Aus d. Institut d. Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. August 1925.)

Ruhemann und Benthin<sup>1)</sup> hatten aus den neutralen Bestandteilen eines Braunkohlen-Generatorsteers ein dunkelblau gefärbtes Öl isoliert, welches sich als Träger der eigentümlich bläulichen Farbe des Neutralöles, sowie dessen starker, blauer Fluorescenz erwies. Über die Natur dieses Öles, welches zweifellos noch ein Gemisch war und neben Kohlenwasserstoffen auch sauerstoff- und schwefel-haltige Verbindungen enthielt, konnten damals nur Vermutungen ausgesprochen werden, von denen diejenige am wahrscheinlichsten erschien, nach welcher das färbende Prinzip dieser Öle in Zusammenhang stehen sollte mit jenem im Kamillenöl und vielen anderen ätherischen Ölen vorkommenden hochsiedenden dunkelblauen Öl, welches von Semmler<sup>2)</sup> und Sherndal<sup>3)</sup> auch aus bestimmten Sesquiterpenen, wie dem  $\alpha$ -Gurjunen, dargestellt worden war und aus welchem Sherndal einen dunkelblauen Kohlenwasserstoff, das Azulen,  $C_{15}H_{16}$ , abscheiden konnte. Eine andere ausgesprochene Vermutung, wonach es sich um Thio-ketone handeln sollte, schien mit den Eigenschaften des aus dem Teer gewonnenen blauen Öles wenig im Einklang zu stehen. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Natur des aus dem Braunkohlen-Teer isolierten blauen Öles zu erforschen, sowie dessen Entstehung aus dem Bitumen der Kohle bei der Generator-Verschmelzung aufzuklären.

#### Darstellung der blauen Öle.

Als Ausgangsmaterial diente ein Braunkohlen-Generatorsteer, welcher bei der Verschmelzung mitteldeutscher Briketts in der Drehrost-generatoren-Anlage (Bauart Brennstoffvergasungs-A.-G.) der Firma Schott

<sup>1)</sup> Braunkohle **24**, 765 [1925].    <sup>2)</sup> B. **47**, 2252 [1914].

<sup>3)</sup> Am. Soc. **37**, 167, 1537 [1915].

& Gen., Jena, erhalten wurde. Die Destillation von 180 kg dieses Rohteeres erfolgte in der Hochvakuum-Destillationsanlage des Instituts, ebenso seine Reinigung von sauren und basischen Bestandteilen, welche mit 10-proz. Natronlauge und 10-proz. Schwefelsäure vorgenommen wurde. Das auf diese Weise gewonnene Neutralöl wurde im Vakuum weiter fraktioniert, die einzelnen Fraktionen, wie bereits früher beschrieben, mit einer wäßrigen Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung geschüttelt und die erhaltenen schwach braungelb gefärbten Ferrocyanate mit verd. Natronlauge wieder zersetzt. Nach dieser Methode konnten aus den bei 14 mm Druck zwischen 130° und 175° siedenden Neutralöl-Fraktionen in geringer Menge tiefblaue, stark fluoreszierende Öle isoliert werden, deren Farbintensität mit steigenden Siedegrenzen der Neutralöl-Fraktion zunahm. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, lagen jedoch die Siedegrenzen dieser „blauen Öle“ weiter auseinander als die der ursprünglichen Fraktion, was darauf hinweist, daß es sich hier um Gemische handelt, die das reine blaue Öl in mehr oder minder großem Maße enthielten. Es zeigte sich ferner, daß die mit Wasserdampf von 100° flüchtigen Teile des Neutralöles die blauen Öle in nahezu gleichem Maße enthielten wie die von Benthin<sup>4)</sup> untersuchten, bei 100° nicht mit Wasserdampf flüchtigen Teile.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ausbeute an Ferrocyanaten und blauen Ölen aus den mit Wasserdampf flüchtigen Neutralöl-Fraktionen:

Fraktion	Menge d. Destillats	Siedegrenzen bei 14 mm	Ausbeute an Ferrocyanat	in % der Fraktion	Durch Zersetzung der Ferrocyanate erhaltene blaue Öle:
1	925 g	128—133°	14 g	1.51	Fraktionierung ergab 3 Frakt.: 135—142°, 140—145° (Hauptfrakt., ca. 3 g) und 145° bis 152° (16 mm)
2	260 g	133—137°	2.5 g	0.96	Durch Destillation bei 18 mm 3 Fraktionen abgeschieden: 140—145°, 150—160° und 160—170° (Hauptfraktion etwa 2.8 g)
3	710 g	137—142°	10 g	1.40	
4	415 g	142—147°	7 g	1.70	3 Fraktionen isoliert: 142—152°, 152—162° (Hauptfraktion ca. 3.5 g) und 162—171° (bei 16 mm).
5	160 g	147—153°	6 g	3.75	

Aus dieser Zusammenstellung wird die Zunahme der Ausbeute an Ferrocyanaten, sowie an blauem Öl mit steigenden Siedegrenzen der Fraktion ersichtlich; diese erreicht bei 175° (14 mm Druck) ihre Grenze, da die aus den darüber hinaus siedenden Fraktionen durch Ferrocyanwasserstoffsäure isolierbaren Öle keine blaue Farbe mehr aufweisen. Die Ausbeute an blauen Ölen schwankt beträchtlich auch bei Teeren, die zu verschiedenen Zeitpunkten in der gleichen Generator-Anlage gewonnen werden und ist offenbar von schwer beeinflussbaren Faktoren der Schwelführung abhängig, was durch die im letzten Abschnitt gegebene Erklärung ihrer Entstehung verständlich wird. Unter ihren Eigenschaften sind bemerkenswert die intensiv blaue Farbe ihres Dampfes sowie ihre Empfindlichkeit gegenüber Oxydations-

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

und Reduktionsmitteln; schon bei längerem Stehen an der Luft geht die blaue Farbe in Braun über (während sie bei Luftabschluß anscheinend unverändert bleiben), ebenso wird dieselbe schon durch schwache Oxydationsmittel, wie Mercuriacetat, zerstört. Durch reduzierende Substanzen, wie schweflige Säure, erfolgt leicht Entfärbung, hingegen sind sie gegen Temperatur-Erhöhung beständig und können auch nahezu unzersetzt bei Atmosphären-Druck destilliert werden. Die Zusammensetzung der „blauen Öle“ geht aus folgenden Analysen einer niedrig und einer hoch siedenden Fraktion hervor.

Blaues Öl vom Sdp. 145—152° (16 mm) (aus der Teeröl-Fraktion 128—133° bei 14 mm).

0.1724 g Sbst.: 0.5173 g CO<sub>2</sub>, 0.1397 g H<sub>2</sub>O. — 0.1863 g Sbst.: 0.0579 g BaSO<sub>4</sub>.  
Gef. C 81.83, H 9.07, S 4.27.

Blaues Öl vom Sdp. 160—170° (18 mm) (aus der Teeröl-Fraktion 133—142° bei 14 mm).

0.1331 g Sbst.: 0.4019 g CO<sub>2</sub>, 0.1049 g H<sub>2</sub>O. — 0.1564 g Sbst.: 0.0437 g BaSO<sub>4</sub>.  
Gef. C 82.35, H 8.82, S 3.84.

Diese Analysen, insbesondere aber das große Siede-Intervall der blauen Öle lassen erkennen, daß es sich um komplizierte Gemische handeln muß, die wohl alle den gleichen blau gefärbten Bestandteil enthalten. Eine Trennung des Gemisches auf chemischem Wege war, bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge an blauen Ölen, von vornherein aussichtslos. Da es uns überdies in erster Linie auf die Identifizierung des blauen Bestandteiles ankam, versprach eine exakte spektrophotometrische Untersuchung der Absorption, wie sie im Folgenden beschrieben ist, den größten Erfolg.

Die Eigenschaften des blauen Öles des Braunkohlen-Teers, insbesondere ihr Verhalten gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln, nicht zum mindesten jedoch die Tatsache ihres pflanzlichen Ursprungs ließen die Vermutung einer Identität oder Verwandtschaft mit den aus vielen ätherischen Ölen gewonnenen blau gefärbten Ölen zu, aus denen Sherndal<sup>5)</sup> einen tiefblau gefärbten Kohlenwasserstoff, das Azulen, zu isolieren vermochte. Diese blauen Öle reichern sich in den höher siedenden Fraktionen der durch Wasserdampf gewonnenen ätherischen Öle aus gewissen Dikotyledonen, wie Kamillenöl (Kachler, Tschirch, Sherndal), Cubebenöl, dem Öl vieler Eucalyptus-Arten (Sherndal), Baldrian-, Wermut-, Schafgarben-, Galbanum-Öl (Tschirch und Hohenadel) u. a. m. an; durch Behandlung solcher Öle mit konz. Säuren, sowie organischen Lösungsmitteln konnte Sherndal in ihnen den blauen Bestandteil konzentrieren und in Form des Azulen-Pikrates rein darstellen. Die Frage, ob hierbei das Azulen als solches in der Pflanze vorgebildet ist oder erst durch die Wasserdampf-Destillation und andere Prozesse bei der Gewinnung des ätherischen Öles entsteht, ist noch nicht endgültig geklärt; Tschirch und Hohenadel<sup>6)</sup> nehmen das letztere an, da sie das blaue Öl aus dem Harz einer persischen Umbellifere (Sagapenum) zwar bei der trocknen Destillation desselben, wie auch bei der Abscheidung des ätherischen Öles aus dem Harze mittels Wasserdampf-Destillation erhalten konnten, nicht jedoch bei der Trennung des ätherischen Öles vom Roh-Harz mit organischen Lösungsmitteln auf kaltem Wege.

<sup>5)</sup> a. a. O.    <sup>6)</sup> Ar. 233, 259 [1895].

Einen tieferen Einblick in die Konstitution dieser in den ätherischen Ölen vorkommenden blauen Öle läßt sich durch ihre künstliche Darstellung aus reinen Sesquiterpenen gewinnen, da nur bestimmte Sesquiterpene dafür in Frage kommen. Aus Guajol konnten Wallach und Tuttle<sup>7)</sup>, sowie Gadamer und Amenomija<sup>8)</sup> durch wasser-*abspaltende* Mittel ein blau gefärbtes Sesquiterpen erhalten. Aufschlußreicher ist jedoch die Bildung blauer Öle aus dem Gurjunen: Semmler<sup>9)</sup> zeigte, daß das  $\alpha$ -Gurjunen beim Erhitzen unter Druck in ein blaues Öl übergeht, wobei der Luft-Sauerstoff oxydierend wirkt, während das isomere  $\beta$ -Gurjunen (nach Semmler vom Cedren-Typus) bei gleicher Behandlung nur eine Braunfärbung erleidet; Sherndal<sup>10)</sup> wandte die von Wallach angegebene Reaktion mittels konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid auf Gurjunbalsam-Öl an und erhielt ebenfalls blaue Öle, aus denen er ein Pikrat isolieren konnte; doch war die Ausbeute an demselben sehr gering, so daß er seine Identität mit dem aus Cubebenöl erhaltenen Azulen-Pikrat nicht nachweisen konnte. Dies gelang uns, wie aus dem letzten Abschnitt dieser Arbeit hervorgeht, erst nachdem wir in der katalytischen Dehydrierung eine Methode gefunden hatten, größere Mengen des reinen Azulens aus dem Gurjunen zu gewinnen.

Für die spektroskopische Untersuchung stellten wir das blaue Öl aus dem Gurjunen nach der Methode von Sherndal dar durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid auf Gurjunen; hierbei entsteht zunächst das blaue Öl in reichlicher Menge, doch wird ein großer Teil desselben bei der Isolierung durch die Wasserdampf-Destillation wieder verändert, da der Bildungsprozeß des blauen Öls auf der oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure beruht, so daß gleichzeitig große Mengen schweflige Säure gebildet werden, welche den größten Teil des blauen Öles wieder zerstören. Diese Verluste konnten ein wenig eingeschränkt werden, indem etwas Äther in die Vorlage gebracht wurde, von dem das mit dem Wasserdampf übergehende blaue Öl sofort aufgenommen wurde, so daß die Trennung von der wäßrigen, schweflige Säure enthaltenden Schicht, rasch erfolgte; ferner auch durch oftmaliges Wechseln der Vorlage, rasche Trennung beider Schichten und schnelles Nachwaschen der ätherischen Schicht. Daß es sich bei dieser Darstellung in der Hauptsache um einen Oxydationsprozeß handelte, ging auch daraus hervor, daß wir das blaue Öl aus dem Gurjunen in gleicher Menge erhielten, wenn anstelle der konz. Schwefelsäure konz. Salpetersäure angewandt und sonst in Essigsäure-anhydrid- oder alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, doch war in diesem Falle die Isolierung des blauen Öles noch schwieriger. Nach dieser Methode entsteht das blaue Öl sowohl aus den niedrigsiedenden, an  $\alpha$ -Gurjunen reichen Anteilen des Gurjunbalsam-Öls, als auch aus den hochsiedenden, in denen das  $\beta$ -Gurjunen angereichert ist, in anscheinend gleicher Menge, was mit Bezug auf die oben mitgeteilte Feststellung von Semmler von Interesse ist.

Von der mit weiteren großen Verlusten verbundenen Reindarstellung des aus dem Gurjunen nach dieser Methode erhaltenen blauen Öles (die Ausbeute an reinem blauen Öl beträgt nach Sherndal 0.04% und ist unserer Erfahrung nach eher noch geringer) haben wir abgesehen, da bei dem von uns verfolgten Zweck der photometrischen Untersuchung des sichtbaren Absorptionsspektrums die Anwesenheit von Sesquiterpenen oder anderer

<sup>7)</sup> A. **279**, 397 [1894].

<sup>8)</sup> Ar. **241**, 33 [1903].

<sup>9)</sup> B. **47**, 2252 [1914].

<sup>10)</sup> a. a. O.

farbloser Substanzen keinen Einfluß ausüben konnte. Es wurde daher das mit Wasserdampf übertriebene blaue Öl der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei unter 20 mm Druck drei Fraktionen erhalten wurden, die bei 150—160°, 160—165° und 165—167° siedeten; die mittlere Fraktion stellte die Hauptmenge dar und war am intensivsten gefärbt. Eine alkoholische Lösung derselben wurde für die spektrophotometrische Untersuchung angewendet, welche unter den gleichen Bedingungen wie bei den aus dem Braunkohlen-Teer gewonnenen blauen Ölen vorgenommen wurde.

#### Photometrische Untersuchung der Absorptionsspektren.

Die Absorptionsspektren der aus ätherischen Ölen erhaltenen blauen Öle sind bereits früher von Wolff<sup>11)</sup>, Hock<sup>12)</sup>, insbesondere aber von Tschirch und Hohenadel<sup>13)</sup> untersucht worden, wobei letztere sieben aus verschiedenen ätherischen Ölen stammende blaue Fraktionen mit einem Sorby-Browningschen Spektral-Okular untersuchten. Als Ergebnis glaubten sie die Identität der in den verschiedenen ätherischen Ölen enthaltenen blauen Öle feststellen zu können. Doch kann ihren Messungen die völlige Beweiskraft nicht zugesprochen werden, da die Bestimmungen der Grenzen der Absorptionsbanden nur an einem Absorptionsspektrum vorgenommen wurden und unserer Erfahrung nach (wie auch im übrigen aus den beigefügten photographischen Aufnahmen hervorgeht) diese so wenig scharf ausgeprägt sind, daß sie einigermaßen exakte Messungen ausschließen; überdies verwandten sie unbekannte Konzentrationen und für die einzelnen Blauöle wechselnde Schichtdicken.

Da die von uns untersuchten blauen Öle ebenfalls unbekannte Konzentrationen des blaufärbenden Bestandteiles darstellten, haben wir von einer Messung der Grenzen der Absorptionsbanden von vornherein abgesehen; denn auch die Anwendung der vielbenutzten Methode der Schwingungskurven von Hartley-Baly<sup>14)</sup> hätte angesichts der verwaschenen Absorptionsgrenzen versagen müssen, insbesondere, da es sich in diesem Falle um die Feststellung der Identität auf optischem Wege handelte. Es wurde daher vorgezogen, die Absorptionsspektren auf der photographischen Platte einer photometrischen Ausmessung zu unterziehen und die Maxima und Minima der Lichtdurchlässigkeit sowie der Absorption möglichst genau festzustellen.

Für die optische Untersuchung wurden absolut-alkoholische Lösungen von sechs blauen Ölen verwendet, von denen vier aus Braunkohlen-Teeröl herrührten, während zwei auf bereits beschriebene Weise aus Gurjunen synthetisch erhalten worden waren.

Sie werden im Folgenden bezeichnet als:

Lösung	Siedegrenzen des blauen Öles	Menge desselben, mit absol. Alkohol auf 10 ccm aufgefüllt	Vol.-Prozente der alkohol. Lösung	Ursprung aus
I	145—152° (16 mm)	0.2171 g	etwa 2.1	Teeröl
II	150—160° (18 mm)	0.2281 g	etwa 2.2	Teeröl
III	162—171° (16 mm)	0.2330 g	etwa 2.3	Teeröl
IV	155—180° (16 mm)	0.3027 g	etwa 3	Teeröl
V	160—165° (20 mm)	0.8733 g	etwa 8.6	Gurjunen
VI	150—165° (20 mm)	2.3583 g	etwa 23	Gurjunen

<sup>11)</sup> Pharm. Ztg. 82 [1878]. <sup>12)</sup> Ar. 221, 17 [1883]. <sup>13)</sup> a. a. O. <sup>14)</sup> Soc. 85, 1029 [1904].

Von diesen Lösungen wurden, bei einer Schichtdicke von 10 mm, eine große Anzahl von Serien-Aufnahmen der Absorptionsspektren bei verschiedenen Belichtungszeiten, die zwischen 2 Min. und 27 Min. schwankten, mit einem Prismen-Spektrographen von Schmidt und Häntzsch gemacht, die auf rot empfindlichen Spezialplatten aufgenommen wurden. Auf diese Absorptionsspektren wurde, um Messungen vornehmen zu können, das Linienspektrum des Lichtbogens einer Cadmium-Zink-Quecksilber-Quarzlampe gleichzeitig aufphotographiert. Nach Wellenlängen geordnet, zeigt dieses Linienspektrum folgende Hauptlinien:

6467 Å.-E. (Cd)	4678 Å.-E. (Cd)
6364 Å.-E. (Zn)	4662 Å.-E. (Cd)
5790 } Å.-E. (Hg) Doppellinie	4630 Å.-E. (Zn)
5769 }	
5461 Å.-E. (Hg)	4358 }
5086 Å.-E. (Cd)	4347 } Å.-E. (Hg)
4916 Å.-E. (Hg)	4339 }
4810 Å.-E. (Zn)	4078 Å.-E. (Hg)
4722 Å.-E. (Zn)	4046 Å.-E. (Hg)

Die beigegebene Photographie (Abb. 1) zeigt in zweifacher Vergrößerung einige dieser Absorptionsspektren von blauen Ölen, diesowohl aus dem Teeröl, als auch aus dem Gurjunen dargestellt wurden. Die Aufnahmen erstrecken sich nur über das sichtbare Spektralgebiet, da die Absorption im Ultraviolett durch ein etwa hinzukommendes Absorptionsspektrum der beigemengten Substanzen wesentlich komplizierter ausgefallen wäre und auch apparative Schwierigkeiten dagegen sprachen.

Die Ausphotometrierung der Absorptionsspektren auf der photographischen Platte sowie die selbsttätige Aufzeichnung der Schwärzungskurve geschah mittels eines registrierenden Mikro-Photometers nach P. P. Koch<sup>15)</sup>, in der von F. Goos<sup>16)</sup> abgeänderten Form, das den Vorteil einer weitgehenden Genauigkeit mit der Vermeidung jeder subjektiven Schätzung und der dadurch hervorgerufenen Fehler verbindet. Im Prinzip beruht dieses Photometer darauf, daß mittels einer Nernst-Lampe die horizontal bewegte photographische Platte, auf der sich das Absorptionsspektrum befindet, durchleuchtet wird. Die durch die Platte austretenden Strahlen treffen auf eine mit einem Kalium-Silber-Belag versehene licht-elektrische Zelle, die mit dem Pol eines Akkumulators verbunden ist, und lösen je nach der Intensität des auffallenden Lichtes elektrische Ströme aus, deren wechselnde Stärke durch ein mit der Photo-Zelle verbundenes Faden-Elektrometer angezeigt wird. Der Ausschlag dieses Einfaden-Elektrometers ist somit das Maß für die Schwärzung der Platte an der untersuchten Stelle. Die Registrierung dieser Ausschläge erfolgt dadurch, daß die Bewegung eines durch einen Spalt abgeblendeten Faden-Elementes des Elektrometers auf eine feststehende photographische Platte abgebildet wird; die Übertragung geschieht durch einen Spiegel, der durch eine Hebelanordnung in genau demselben Maße wie die zu photometrierende Platte bewegt wird.

Einige der auf diese Weise von den in Abb. 1 abgebildeten Absorptionsspektren aufgenommenen Schwärzungskurven zeigen die nachfolgenden Wiedergaben der photographischen Aufnahmen, die aus drucktechnischen Gründen hier nur als Zeichnungen wiedergegeben werden können. Da die

<sup>15)</sup> Ann. d. Phys. **39**, 707 [1912].

<sup>16)</sup> Ztschr. f. Instrumentenkunde **41**, 313 [1921].

Belichtungszeit: rot

violett Lösung:

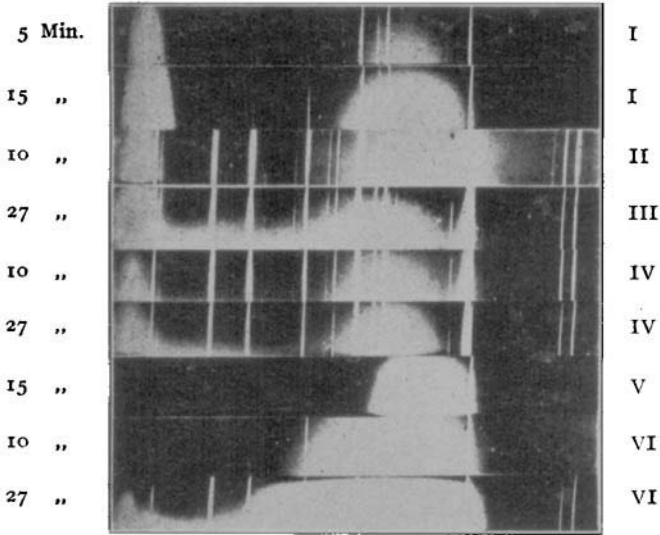


Abb. 1.

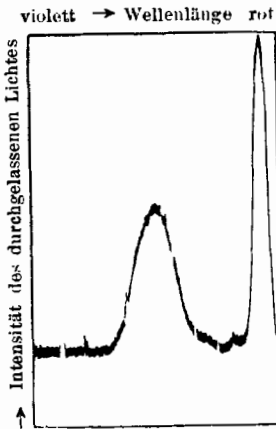


Abb. 2.

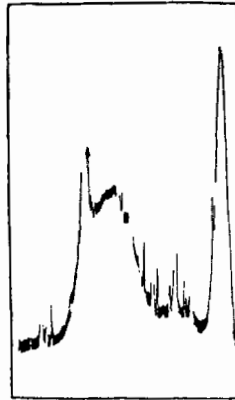


Abb. 3.

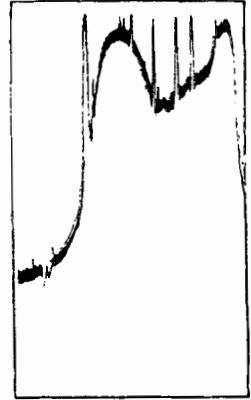


Abb. 4.

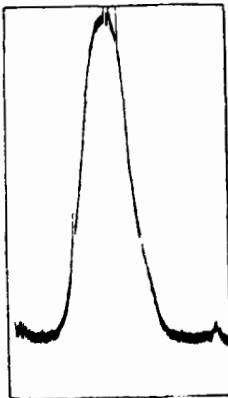


Abb. 5.

- Abb. 2.  
Lösung I, 5 Min. belichtet.
- Abb. 3.  
Lösung II, 10 Min. belichtet.
- Abb. 4.  
Lösung IV, 27 Min. belichtet.
- Abb. 5.  
Lösung VI, 10 Min. belichtet.
- Abb. 6.  
Lösung VI, 27 Min. belichtet.

Zu Nr. 412.  
J. Herzenberg und S. Ruhemann:  
Über das blaue Öl des Braunkohlen-  
Teers;  
S. 2249—2262.

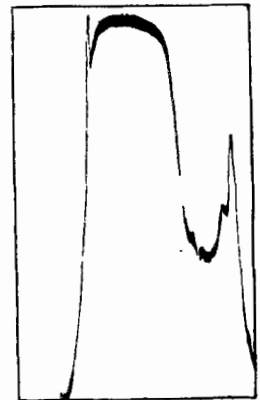


Abb. 6.

Lichtdurchlässigkeit der Lösung hierbei gemessen wurde, bedeuten die Maxima dieser Kurven Minima der Absorption, und ebenso die Minima der Kurven Maxima der Absorption.

Für jede angewandte photographische Platte wurde ebenso die Schwärzungskurve der Platte allein aufgenommen, wobei sich die Absorption derselben für sämtliche sichtbaren Spektralgebiete als gleichmäßig erwies. (horizontale Schwärzungslinien).

Abb. 2, 3 und 4 zeigen die Schwärzungskurven blauer Öle aus Braunkohlen-Teer; Abb. 5 und 6 solcher aus Gurjunen. In diesen Kurven erscheinen die Minima der Absorption, das eine im äußersten Rot, das zweite im Blau, scharf ausgeprägt. Aus der Lage dieser Absorptions-Minima ist die Identität des färbenden Bestandteiles in sämtlichen Lösungen besonders deutlich erkennbar, während die Absorptions-Maxima auf den wegen Raummangel nur in beschränkter Anzahl wiedergegebenen Kurvenbildern weniger scharf sichtbar sind. Es werden daher in der folgenden Tabelle die Messungsergebnisse an sämtlichen Schwärzungskurven wiedergegeben. Die Messungen erfolgten durch Aufzeichnung einer Kurve, welche die Wellenlängen des mit aufgenommenen Zink-Cadmium-Quecksilber-Linienspektrums in Beziehung setzt zu der auf den Photographien der Schwärzungskurven sichtbaren Skala und graphischer Interpolation auf derselben.

Lösung	Belichtungszeit in Min.	Ursprung des blauen Öles aus	Maxima der Lichtdurchlässigkeit in Å.-E.		Minima der Lichtdurchlässigkeit in Å.-E.			
			im Rot	im Blau	1	2	3	4
I	5	Teeröl	6670	4650	5980	5520	nicht meßbar	nicht meßbar
I	15	Teeröl	6660	4640	5970	5520	nicht meßbar	nicht meßbar
II	10	Teeröl	6670	4640	5990	5520	5300	5190
III	27	Teeröl	6670	4670	nicht genau meßbar	nicht genau meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar
IV	10	Teeröl	6680	4650	6000	5540	5290	5200
IV	27	Teeröl	6670	4670	nicht genau meßbar	nicht genau meßbar	5300	5180
V	15	Gurjunen	nicht meßbar	4640	nicht genau meßbar	nicht genau meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar
VI	10	Gurjunen	6680	4670	nicht genau meßbar	nicht genau meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar
VI	27	Gurjunen	6680	nicht genau meßbar	6000	5550	nicht meßbar	nicht meßbar



Wie aus den Messungen an den Schwärzungskurven hervorgeht, weist das Absorptionsspektrum zwei Maxima der Lichtdurchlässigkeit auf, welche im Mittel bei 6670 Å.-E. (Rot) und 4660 Å.-E. (Blau) liegen; sowie vier Minima der Lichtdurchlässigkeit (Maxima der Absorption), deren mittlere Wellenlänge 5990, 5530, 5300 und 5190 Å.-E. beträgt, die jedoch bei manchen Schwärzungskurven so wenig scharf ausgeprägt erscheinen, daß von ihrer Messung abgesehen werden mußte.

Die Genauigkeit der Messungen erreicht höchstens 10–20 Å.-E., ist aber im roten Teil des Spektrums infolge des flachen Verlaufs der Messungskurve eher noch geringer, und ist in der Natur der Absorptionsspektren, sowie der photographischen Platte begründet; immerhin erreicht der wahrscheinliche Fehler der in der Tabelle angegebenen Werte höchstens  $\frac{1}{10}\%$  und bewegt sich meist in den Hundertstel-Prozenten der gegebenen Zahlen.

Aus dem Verlauf der Schwärzungskurven sowie den erhaltenen Meßergebnissen geht die völlige Identität der Absorptionsspektren der blauen Öle aus dem Braunkohlen-Teer mit den aus dem Gurjunen synthetisch gewonnenen blauen Ölen hervor; ebenso wird auch die Identität der Spektren der aus verschiedenen hoch siedenden Fraktionen des Teeröls erhaltenen blauen Öle mit voneinander abweichenden Siedegrenzen daraus ersichtlich. Infolgedessen muß auch der die blaue Farbe dieser Öle verursachende Bestandteil in allen Fällen der gleiche sein.

Für die Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen ist uns von befreundeter Seite die notwendige Apparatur zur Verfügung gestellt worden; für deren Überlassung sowie für die bei der Vornahme der Aufnahmen geleistete wertvolle Hilfe möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Darstellung des Azulens durch katalytische Dehydrierung aus Gurjunen. Bildungsprozeß des Azulens im Braunkohlen-Teeröl.

Die spektrophotometrische Untersuchung hatte die Identität der aus dem Braunkohlen-Teeröl erhaltenen blauen Öle mit dem synthetisch aus Gurjunen dargestellten erwiesen; doch ging aus den bisher bekannten Arbeiten nicht hervor, ob letzteres identisch sei mit dem aus Kamillen- und Cubeben-Öl gewonnenen tiefblauen Kohlenwasserstoff, dem Azulen,  $C_{15}H_{16}$ , obgleich eine gewisse Wahrscheinlichkeit hierfür sprach.

Semmler und Jakubowicz<sup>17)</sup> hatten aus dem  $\alpha$ -Gurjunen durch Erhitzen unter Druck auf 330° ein blaues Öl erhalten, mußten jedoch die Frage nach der Konstitution des blauen Körpers offen lassen. Ebenso hatte Sherndal<sup>18)</sup> nach seiner bereits geschilderten Methode aus Gurjunbalsam-Öl ein blaues Öl erhalten, das ein bei 122° schmelzendes Pikrat ergab, während das aus Cubeben-Öl gewonnene Pikrat bei 118° schmolz; eine nähere Untersuchung dieses Pikrates hatte er nicht vorgenommen. Ruzicka und Pontalti<sup>19)</sup> erhielten aus der mittleren Fraktion des Gurjunbalsam-Öles beim Erhitzen derselben mit Schwefel, wobei eine Dehydrierung stattfindet, ein blau gefärbtes Öl, aus dem sie jedoch kein Pikrat gewinnen konnten.

Wir fanden eine sehr geeignete Methode für die Darstellung von blauem Öl (Azulen) aus Gurjunen, welche weit höhere Ausbeuten als die eben geschilderten Methoden ergab, in der katalytischen Dehydrierung. Nach dieser Methode gelang es uns, größere Mengen an reinem,

<sup>17)</sup> B. 47, 1141 [1914].    <sup>18)</sup> a. a. O.    <sup>19)</sup> Helv. 6, 859 [1923].

intensiv blauem Kohlenwasserstoff zu erhalten, dessen Pikrat als identisch mit dem aus Kamillenöl dargestellten Azulen-Pikrat erkannt wurde.

Als Katalysator diente hierbei nach Zelinsky und Komarewsky<sup>20)</sup> feinverteilt Nickel, welches auf Aluminiumoxyd als Träger niedergeschlagen worden war; im Gegensatz zu den Angaben von Pfaff und Brunck<sup>21)</sup> erhielten wir einen ausgezeichnet wirkenden, sowohl die Hydrierung als auch die Dehydrierung beschleunigenden Katalysator, der sich sowohl bei reinen Kohlenwasserstoffen als auch bei Braunkohlen-Teerölen als wirksam erwies. Die Darstellung desselben erfolgte durch Fällung einer Lösung von äquimolekularen Mengen Nickel- und Aluminiumnitrat mit Ammoniak. Von Vorteil für die Wirksamkeit des Katalysators ist seine Ausfällung aus verdünnter Lösung (etwa 1-proz.), wobei etwas mehr als die berechnete Menge Ammoniak tropfenweise und unter gutem Rühren zugefügt wird, da in konzentrierter Lösung leicht ein Zusammenballen des Niederschlages unter Einfluß von Nitraten erfolgt, die bei der gel-artigen Beschaffenheit desselben nur sehr schwer zu entfernen sind. Nach sorgfältigem Auswaschen, was am schnellsten durch vielfaches Dekantieren erfolgt, entwickeln sich bei der Reduktion im Rohr keine oder nur Spuren schädlicher nitroser Gase.

Die Apparatur entsprach im wesentlichen der von Zelinsky und Pawlow<sup>22)</sup> angewandten. Um den Verlauf der Wasserstoff-Abspaltung verfolgen zu können, wurden vor dem Reaktionsrohr und nach der Kondensation Tropfenzähler angebracht. Das Reaktionsrohr selbst wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt; es enthielt 7–8 g des bei 120° getrockneten Oxyd-Gemisches, das auf eine Länge von 36 cm verteilt war. Die Temperaturmessung erfolgte im Rohr mittels eines mit Quarzglasrohr isolierten Eisen-Konstantan-Thermoelementes, dessen Lötstelle sich in der heißesten Zone des Ofens befand. Die Temperatur-Ablesung wurde an einem Pyrometer vorgenommen, welches für das Thermoelement vor Beginn der Versuche geeicht worden war. Als Aufnahmegefäß für das Katalysat erwies sich als besonders geeignet ein gut gekühltes U-Rohr, an dessen unterem Punkte eine Kugel mit Glashahn angeblasen war, so daß, ohne den Versuch unterbrechen zu müssen, daraus Proben zur Prüfung entnommen werden konnten. Das Katalysat sammelte sich in der Kugel an, so daß der darüber streichende Gasstrom auch bei niedrig siedenden Flüssigkeiten nur geringe Verdunstungsverluste verursachte.

Aus dem bei der Dehydrierung einer an  $\alpha$ -Gurjunen reichen Gurjunbalsamöl-Fraktion erhältlichen tiefblau gefärbten Katalysat konnte reines Azulen auf zwei Wegen erhalten isoliert werden: entweder durch Überführung des gesamten Katalysats in das farblose Ferrocyanat des Azulens, Zersetzung desselben und Darstellung des Pikrats aus dem so erhaltenen Roh-Azulen oder durch vorhergehende Fraktionierung des rohen Katalysats und direkte Überführung der höchstsiedenden, azulenreichen Fraktion in das Pikrat.

Von besonderem Interesse erscheint hierbei der Umstand, daß das Ferrocyanat des Azulens im Gegensatz zu dem schwarzblau gefärbten Pikrat farblos ist. Während somit im Pikrat eine Anlagerungsverbindung, entstanden durch Betätigung von Nebenvalezen, vorliegt, muß im farblosen Ferrocyanat eine Aufhebung von Doppelbindungen im Azulen-Molekül

<sup>20)</sup> B. 57, 667 [1924].

<sup>21)</sup> B. 56, 2463 [1923].

<sup>22)</sup> B. 56, 1249 [1923].

stattgefunden haben, da nur auf diese Weise das Verschwinden des chromophoren Charakters zu erklären ist.

Die Dehydrierung über den Nickel-Katalysator wurde sowohl bei der von Zelinsky angewandten Temperatur von  $320^{\circ}$  als auch bei  $400-410^{\circ}$  durchgeführt. Die Ausbeute an Azulen war im letzteren Falle eine bedeutend bessere, wie überhaupt diese Temperatur, bei welcher die gleichen Dehydrierungsprodukte wie bei  $300^{\circ}$  sich bilden, zumindest für die Sesquiterpene als das Optimum der Dehydrierung bezeichnet werden kann.

#### Dehydrierung bei $320^{\circ}$ .

Ostindisches Copaivabalsam-Öl (Gurjunbalsam-Öl von Schimmel & Co.) wurde im Vakuum (13 mm) über Natrium destilliert und mehrere Fraktionen zwischen  $126.5^{\circ}$  und  $134^{\circ}$  aufgefangen. Von der zweiten Fraktion, Sdp.  $127.3^{\circ}$  bis  $128^{\circ}$ , in der das Gurjunen angereichert war, wurden 38 ccm bei  $320-330^{\circ}$  mit einer Geschwindigkeit von etwa 7 Tropfen pro Minute dehydriert; als Führungsgas für die Sesquiterpen-Dämpfe diente ein sehr schwacher Strom von Wasserstoff oder Stickstoff. Das erhaltene blaue Katalysat wurde mit der gleichen Geschwindigkeit einer weiteren Dehydrierung bei  $330-340^{\circ}$  unterworfen. Erhalten wurden 27.5 g eines intensiv blauen, schwerflüssigen Öles, das mit einer frisch bereiteten Lösung von 150 ccm kaltgesättigter Kaliumferrocyanat-Lösung und 75 ccm konz. Salzsäure (1.127) in 80 ccm Wasser mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt wurde. Das in Flocken ausgeschiedene, farblose Azulen-Ferrocyanat (unzersetztes Sesquiterpen und andere Produkte der Dehydrierung geben kein Ferrocyanat) wurde abgenutscht und durch Waschen mit Petroläther vom anhängenden Öl befreit; ein Auswaschen mit Wasser muß vermieden werden, da das Ferrocyanat schon in der Kälte leicht hydrolysiert wird. Die Zerlegung des Ferrocyanats erfolgte mit sehr verdünnter Natronlauge; das abgeschiedene Azulen wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben mit heiß gesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung versetzt, wobei schon nach kurzer Zeit das Pikrat des Azulens in blauschwarzen Nadeln sich ausschied.

#### Dehydrierung bei $400^{\circ}$ .

Ebenso wie vorher beschrieben, wurden 34 ccm einer nach Destillation über Natrium bei  $131-133^{\circ}$  (15 mm) siedenden Fraktion des ostindischen Copaivabalsam-Öles zweimal bei  $400-410^{\circ}$  dehydriert. Es wurden 26 g blaues Katalysat erhalten, welches, im Vakuum (12 mm) destilliert, zwischen  $123^{\circ}$  und  $175^{\circ}$  siedende Fraktionen ergab, deren blaue Farbe und Zähflüssigkeit mit steigendem Siedepunkte zunahm.

Die höchst siedende Fraktion (3 g):  $153-175^{\circ}$  (12 mm), deren Hauptteil zwischen  $160^{\circ}$  und  $166^{\circ}$  überging, wurde mit 10 ccm einer heiß gesättigten alkoholischen Pikrinsäure-Lösung versetzt und ergab nach längerem Stehen etwa 3 g blauschwarzer Nadeln des Pikrates vom Schmp.  $112-113^{\circ}$ ; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf  $116-117^{\circ}$ . Der Misch-Schmelzpunkt mit einem aus Kamillenöl gewonnenen Azulen-Pikrat zeigte keine Depression. Über den Schmelzpunkt erhitzt, erfolgte bei  $130-132^{\circ}$  Zersetzung unter starker Gasentwicklung.

Die Analyse des Pikrats, die infolge seiner leicht eintretenden Verpuffung sehr vorsichtig durchgeführt werden muß, ergab folgende Werte:

0.1634 g Subst.: 0.3540 g  $\text{CO}_2$ , 0.0755 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 58.99, H 4.96. Gef. C 59.09, H 5.17.

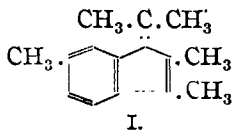
Der Analyse und dem Misch-Schmelzpunkte zufolge ist der aus Gurjunen durch Dehydrierung erhaltene tiefblaue Kohlenwasserstoff Azulen. Es erscheint hierbei als unzweifelhaft, daß das durch katalytische Dehydrierung aus Gurjunen entstehende Azulen identisch ist mit dem nach Sherndal durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid gewonnenen blauen Kohlenwasserstoff, obwohl Sherndal für das Pikrat des letzteren den Schmp. 122° angibt. Diese Abweichung ist wahrscheinlich auf die leichte Zerlegbarkeit des Azulen-Pikrates zurückzuführen, die schon beim Stehen oder bei Berührung mit Wasser unter Pikrinsäure-Abscheidung eintritt und durch die Wärme beschleunigt wird, so daß von einem scharfen Schmelzpunkt kaum gesprochen werden kann. Infolgedessen ist auch der blaufärbende Bestandteil in den aus dem Neutralöl des Braunkohlen-Teers isolierten blauen Ölen mit Azulen identisch.

Die katalytische Dehydrierung des Gurjunens ergibt eine Ausbeute an reinem Azulen von 4—5% des angewandten Sesquiterpens, und diese kann noch bedeutend gesteigert werden, wenn die niedriger siedenden Fraktionen des Katalysats wiederum dehydriert werden; sie übertrifft bei weitem die nach anderen Methoden erhaltenen Azulen-Mengen, die z. B. für die von Sherndal<sup>23)</sup> angewandte Darstellung bei Gurjunen eine Ausbeute von nur 0.04% reinem Azulen ergab.

Sie vermag aber auch einen gewissen Einblick in die vermutliche Konstitution des Azulens zu gewähren, umsomehr, als auch alle anderen Darstellungsmethoden desselben letzten Endes auf einer Wasserstoff-Abspaltung beruhen. Bei Semmler wird diese durch die hohe Temperatur und den hohen angewandten Druck, sowie durch den oxydierenden Luft-Sauerstoff begünstigt, während sie bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid nach Sherndal ebenfalls auf eine Wasserstoff-Abspaltung zurückzuführen ist, die nach folgender Gleichung erfolgt:



Ähnlich wie der Sauerstoff wirkt auch der Schwefel beim längeren Erhitzen dehydrierend unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff (Methode von Ruzicka und Mitarbeitern). Doch findet unserer Ansicht nach bei allen diesen Vorgängen nicht allein eine Wasserstoff-Abspaltung statt, da diese nicht hinreichend wäre, um eine derartige Farbvertiefung zu erklären, welche diejenige der Fulvene bedeutend übertrifft, und da auch sonst bei völliger Dehydrierung vieler anderer bi- und tricyclischer Sesquiterpene nur farblose Derivate entstehen; es ist vielmehr als wahr-



scheinlich anzunehmen, daß gleichzeitig mit der Dehydrierung eine Kondensation unter Bildung eines neuen Ringes stattfindet, vielleicht auch eine Umlagerung der Seitenketten, so daß dem Azulen ein anderes Ringsystem als dem Gurjunen zugrunde liegt. Aufschluß darüber können nur weitere Untersuchungen liefern; jedenfalls sind nach den bisherigen Ergebnissen keine Anhaltspunkte vorhanden, um dem Azulen die Konstitution eines Pentamethyl-benzofulvens (I) zu erteilen, wie Kremers<sup>24)</sup> es tut. Vielmehr muß diese Konstitution für das Azulen,

<sup>23)</sup> a. a. O.

<sup>24)</sup> Am. Soc. 45, 717 [1923].

wie aus später zu veröffentlichenden Versuchen hervorgehen wird, als falsch betrachtet werden.

Von Wichtigkeit hinsichtlich der Aufklärung der bei der Generator-Verschwelung stattfindenden katalytischen Vorgänge sowie des Auftretens bisher nicht nachgewiesener Körperklassen im Braunkohlen-Teer schien die Beantwortung der Frage nach der Herkunft des Azulens im Teeröl zu sein. Es war von vornherein unwahrscheinlich, daß das Azulen als solches in der Kohle oder ihrem Bitumen vorgebildet ist, somit schon bei dem Prozeß der Inkohlung aus den Sesquiterpenen bestimmter ätherischer Öle entstanden war, da bei Extrakten der Braunkohle niemals die charakteristische blaue Farbe sowie die blaue Fluorescenz von Azulen-Lösungen beobachtet worden ist, die bei frisch destillierten Neutralölen bestimmter Siedegrenzen sofort auffällt. Vielmehr erschien es wahrscheinlich, daß das Azulen erst beim Schwelprozeß gebildet wird, und zwar aus den Harz-Bestandteilen des Bitumens, indem diese durch pyrogene Zersetzung eine teilweise Aufspaltung zu Sesquiterpenen erleiden, aus denen dann beim Schwelprozeß das Azulen durch Dehydrierung gebildet wird. Als solche Sesquiterpene kommen in erster Linie die tricyclischen vom Gurjunen-Typus in Frage, aus denen die Azulen-Bildung beim Verschwelungs- oder Vergasungsprozeß der Kohle wahrscheinlich durch ähnliche katalytische Vorgänge bewirkt wird, wie sie bei der Dehydrierung des Gurjunens gefunden wurden. Auf Grund dieser Annahme war im Neutralöl des Braunkohlen-Teers die Anwesenheit azulen-bildender Sesquiterpene zu erwarten, da nicht anzunehmen war, daß sie beim Schwelprozeß vollständig in Azulen übergeführt worden waren.

Um diese nachzuweisen, wurde folgender Versuch unternommen:

Braunkohlenteer-Neutralöl der Fraktion 120—150° (bei 16 mm Druck) wurde zunächst mehrfach über Natrium im Vakuum destilliert, um zu einem möglichst wenig gefärbten Öl zu gelangen, sowie auch sauerstoffhaltige Verbindungen zu entfernen. Es wurden hellgelbe, fast farblose Öle erhalten, von denen die zwischen 126° und 133° (12 mm) siedende Fraktion für die weitere Untersuchung diente. Eine erhebliche Abnahme des Schwefel-Gehaltes wurde, wie auch frühere Erfahrungen lehrten, hierbei nicht erzielt; derselbe sank nach 3-maliger Destillation über Natrium nur von 1.89 auf 1.65 %.

Die Schwefel-Bestimmungen erfolgten durch Verbrennung der Öle mit Sauerstoff in der Berthelot-Mahlerschen Bombe und Ausfällung der Schwefelsäure als BaSO<sub>4</sub>.

Die Analysen ergaben:

Neutralöl, Sdp. 130—150° (14 mm).

0.5450 g Sbst.: 0.0750 g BaSO<sub>4</sub>. — Gef. S 1.89.

Sdp. 126—133° (12 mm), 2-mal über Na destilliert.

0.5940 g Sbst.: 0.0790 g BaSO<sub>4</sub>. — Gef. S 1.82.

Sdp. 126—131° (12 mm), 3-mal über Na destilliert.

0.5920 g Sbst.: 0.0715 g BaSO<sub>4</sub>. — Gef. S 1.65.

Infolge des hohen Schwefel-Gehaltes des Öles wurde bei dessen katalytischer Dehydrierung der Nickel-Katalysator ziemlich rasch vergiftet; es wurden daher nur 5 ccm des über Natrium destillierten Öles vom Sdp.<sub>13</sub> 126—133° mit einer Geschwindigkeit von 6 Tropfen pro Minute bei 340—350°, auf die gleiche Weise wie beim Gurjunen beschrieben, dehydriert, wobei eine lebhaft Wasserstoff-Abspaltung festgestellt wurde. Das erhaltene Kata-

lysat zeigte die rein blaue Farbe des Azulens, welche etwa einer Kupfersulfat-Lösung von mittlerer Konzentration entspricht. Die höher als 133° (12 mm) siedenden, über Natrium destillierten Fraktionen des Neutralöls zeigten nach der Dehydrierung nur eine grüne Mischfarbe; sie enthielten daher nur mehr Spuren azulen-bildender Sesquiterpene. Es sind somit im Braunkohlen-Teeröl azulen-bildende Sesquiterpene vom Gurjunen-Typus vorhanden.

Als katalytisch wirkende Substanzen kommen bei den Dehydrierungsvorgängen, die beim Schwel- oder Vergasungsprozeß der Braunkohle zum Azulen führen, nur der Koks oder der bei der Verschwelung in den Teer übergehende, feinverteilte Kohlenstoff, sowie die eisenoxyd-haltige Asche in Frage. Die katalytische Wirkung des Eisens oder seines Oxyds bei Hydrierungsprozessen ist bekannt, und sie muß infolgedessen auch bei dem umgekehrten Vorgang der Dehydrierung vorhanden sein; für den Koks und den feinverteilten Kohlenstoff ist sie sowohl bei der Hydrierung, als auch bei der Dehydrierung behauptet worden. Daß sie im Falle der Umwandlung von Sesquiterpenen in Azulen vorhanden ist, beweist folgender Versuch, der mit aktiver T-Kohle von den Elberfelder Farbenfabriken vorgenommen wurde:

Für die Dehydrierung mittels aktiver Kohle wurde die gleiche Apparatur benutzt, wie sie bei der katalytischen Dehydrierung des Gurjunens beschrieben worden ist. Anstelle des Nickel-Katalysators wurde das Rohr in einer Länge von 40 cm mit vorher ausgeglühter T-Kohle gefüllt, welche auf beiden Seiten durch ausgeglühte Asbestpropfen festgehalten wurde. Durch die Kohle wurden mit einer Geschwindigkeit von 6 Tropfen pro Minute insgesamt 17 ccm einer über Natrium destillierten, zwischen 127.3° und 128° (13 mm) siedenden Gurjunbalsamöl-Fraktion in einem sehr schwachen Stickstoff-Strom geschickt. Nachdem die T-Kohle anfänglich die Sesquiterpen-Dämpfe aufgesogen hatte, erfolgte bei 410–420° eine lebhafte Wasserstoff-Abspaltung, und es destillierte aus der aktiven Kohle ein tiefblau gefärbtes Katalysat, das die charakteristische Farbe des Azulens zeigte.

In der Literatur finden sich häufig Angaben über die Bildung blauer Öle aus bicyclischen Sesquiterpenen, wie Cadinen, und sogar aus Terpenen bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid. Da es sich hierbei um azulen-ähnliche Kohlenwasserstoffe handeln mußte, schienen uns diese Angaben besonders interessant im Hinblick auf die Konstitution des Azulens, das unmöglich aus Verbindungen von so verschiedener Konstitution, wie Terpene und Sesquiterpene, auf gleichem Wege sich bilden konnte. Unsere Versuche, die zum Teil in Gemeinschaft mit K. Wichterich durchgeführt wurden, haben in allen untersuchten Fällen gezeigt, daß die Bildung von Azulen auf Beimengungen azulen-bildender Sesquiterpene zurückzuführen ist und in dem Maße zurückgeht, als die Reinigung dieser Terpene und Sesquiterpene fortschreitet. So bezeichnet Wallach<sup>25)</sup> diese Farbreaktion als für das Sylvestren bezeichnend, da sie von anderen Terpenen nicht geliefert wird. Ein gut fraktioniertes *d*-Sylvestren-Präparat ( $d_{14} = 0.8577$ ,  $n_D^{21} = 1.4789$ ), das wir der Firma Schimmel & Co. verdanken, zeigte diese Reaktion nur in schwachem Maße. Nach wiederholter Destil-

<sup>25)</sup> A. 289, 27 [1887].

lation über Natrium im Vakuum wurde aus demselben bei der katalytischen Dehydrierung ein völlig farbloses Destillat erhalten.

In der bereits beschriebenen Apparatur wurden bei einer Temperatur von 300–310° und einer Geschwindigkeit von 10 Tropfen pro Minute 9 ccm gereinigtes Sylvestren über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator in einem sehr schwachen Wasserstoff-Strome dehydriert. Es wurde ein farbloses Katalysat von den Konstanten  $d_{14} = 0.861$ ,  $n_D^{18} = 1.4918$  erhalten, das nahezu vollständig in 7% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure sich löste. Diese Werte stimmen mit den für *m*-Cymol angegebenen ( $d_{20} = 0.862$ ,  $n_D^{20} = 1.4922$ ) überein.

Ebenso ergeben Präparate von Cadinen und Caryophyllen, die wir ebenfalls der Firma Schimmel & Co. verdanken, und die einen ziemlich einheitlichen Siedepunkt aufwiesen, auch nach Fraktionierung über Natrium bei der katalytischen Dehydrierung ein schwach blau gefärbtes Katalysat, dessen Färbung jedoch fast gänzlich verschwindet, wenn diese Sesquiterpene vor der Dehydrierung sorgfältig gereinigt werden, was beim Cadinen am besten über das Hydrochlorid geschieht (nach unveröffentlichten Versuchen von K. Wichterich). Man besitzt somit in der äußerst empfindlichen Reaktion der Azulen-Bildung bei der katalytischen Dehydrierung einen Maßstab zur Beurteilung des Reinheitsgrades von Terpenen und Sesquiterpenen mit Bezug auf azulen-bildende Sesquiterpene, wie es z. B. diejenigen vom Gurjunen-Typus sind.

Mit weiteren Untersuchungen über den Nachweis und die Isolierung von Sesquiterpenen und Terpenen in Braunkohlen-Teerölen, sowie über die Konstitution des Azulens sind wir gegenwärtig beschäftigt und werden zu gegebener Zeit über deren Ergebnisse berichten. Der Firma Schimmel & Co. möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung wertvoller Präparate unseren Dank aussprechen.

#### 413. Fritz Ephraim:

#### Über Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Schwermetallsulfaten.

(Eingegangen am 17. August 1925.)

Die Halogenwasserstoffe besitzen eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen als etwa das Wasser oder das Ammoniak. Diese Tatsache steht vielleicht damit in Zusammenhang, daß nach den Beobachtungen von Hantzsch<sup>1)</sup> dem Chlorwasserstoff der Dipol-Charakter abzusprechen ist, während andererseits vielfach angenommen wird, daß die Additionsfähigkeit des Wassers und Ammoniaks durch ihre Dipol-Natur bedingt ist. Jedenfalls aber sind die Halogenwasserstoffe nicht unter allen Umständen homöopolar; zum mindesten können sie Dipol-Charakter gewinnen, wenn sie sich unter dem Einfluß anderer Dipole befinden. In der Tat sind in der Literatur Anlagerungsprodukte von Halogenwasserstoff an Salze beschrieben, unter denen vor allem die Additionsprodukte an die Halogensalze organischer Basen<sup>2)</sup> eine umfangreiche Körperklasse bilden. Es existieren ferner auch Additionsprodukte an Schwermetallhalogenide,

<sup>1)</sup> B. 58, 612 [1925].

<sup>2)</sup> Ephraim, B. 47, 1828 [1914]; Ephraim und Hochuli, B. 48, 629 [1915].