

435. S. Ruhemann und Kurt Lewy¹⁾: Über das blaue Öl des Braunkohlen-Generatortees und seine Beziehung zu dem Azulen und den Sesquiterpenen des Kamillenöles.

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

(Eingegangen am 31. Oktober 1927.)

Die Annahme, daß das Farbprinzip des Braunkohlen-Generatortees identisch ist oder in naher Beziehung steht zu dem Azulen, $C_{15}H_{18}$, das in vielen ätherischen Ölen enthalten ist und auch künstlich aus gewissen Sesquiterpenen, wie Gurjunen, entsteht, wurde vor kurzer Zeit von Herzenberg und Ruhemann²⁾ einer Prüfung unterworfen. Da zurzeit keine reinen Präparate, sondern nur Gemische vorlagen, wurde für jenen Zweck die photometrische Untersuchung der Absorption von alkohol. Lösungen sowohl des blauen Teeröles, wie des nach der Methode von Sherndal³⁾ aus dem Gurjunen mittels konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid gewonnenen blauen Öles herangezogen. Der Verlauf der Schwärzungskurven, sowie die Meßergebnisse erwiesen die Identität der Absorptionsspektren der Öle beiderlei Ursprungs. Man durfte daraus den Schluß ziehen, daß auch das Farbprinzip der beiden Öle das gleiche ist.

Um weitere Belege für die Richtigkeit dieser Folgerung beizubringen, gingen wir, Ruhemann und Lewy, nunmehr daran, den blauen Kohlenwasserstoff des Generatortees in reinem Zustande zu isolieren und ihn mit dem aus Kamillenöl abgeschiedenen Azulen zu vergleichen. Als Ausgangspunkt für unsere Versuche diente das aus den hochsiedenden neutralen Anteilen des Teeres durch Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure und darauffolgende Einwirkung von Alkali auf den so gebildeten Niederschlag erhaltene blaue Öl. Die Eigenschaft des Azulens, von konz. Schwefelsäure aufgenommen und auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wieder abgetrennt zu werden, gestattete seine Abtrennung aus dem in jenem Öl vorliegenden Gemisch. Der Kohlenwasserstoff wurde alsdann in sein Pikrat übergeführt, das nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol bei 116° schmolz, und dessen Analyse der Formel $C_{15}H_{18}$, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ entsprach.

Der Weg, der zur Isolierung des Azulens aus dem Kamillenöl eingeschlagen wurde, ging auch hier über den unter dem Einfluß von Ferrocyanwasserstoffsäure gebildeten Niederschlag, dessen Zusammensetzung zu $C_{15}H_{18}$, H_4FeCy_6 ermittelt wurde. Das aus dem Ferrocyanat mittels Alkalis gewonnene blaue Öl wurde zur weiteren Reinigung in das Pikrat umgewandelt, dessen Schmelzpunkt bei 118° lag, und das bei der Zersetzung mit Alkali den reinen Kohlenwasserstoff lieferte.

In einer im vorigen Jahre veröffentlichten Arbeit wenden sich Ruzicka und Rudolph⁴⁾ gegen die Schlüsse, die Herzenberg und Ruhemann aus ihren Untersuchungen gezogen haben, denen zufolge das Braunkohlen-teeröl mit dem Dehydrierungsprodukt des Gurjunens und dem Azulen

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. von K. Lewy, Berlin 1927.

²⁾ B. 58, 2249 [1925].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37, 167, 1537 [1915].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 9, 118 [1926]. — Diese Mitteilung ist erschienen, nachdem der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit von Ruhemann und Lewy bereits fertiggestellt war.

der ätherischen Öle identisch ist. Auf Grund ihrer Versuche sind jene Forscher zu der Annahme der Existenz von Isomeren des Azulens gelangt. Auf ihre Kritik ist Folgendes zu erwidern:

1. Eine Untersuchung über die Identität der aus verschiedenen blauen Ölen gewonnenen Azulene konnte um so weniger Gegenstand der Arbeit von Herzenberg und Ruhemann sein, als bis zur Publikation von Ruzicka und Rudolph eine solche Identität von keinem auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher (Sherndal, Kremers, Semmler u. a.) in Zweifel gezogen war. Wir betrachten auch jetzt noch das Problem als ungelöst. Wenn wir auch eine gewisse Verschiedenheit in der Konstitution der aus den Ölen gewonnenen Azulene für möglich halten, so müssen wir doch betonen, daß wir die von jenen Autoren hierfür als wesentliches Argument angeführten Schmelzpunkte der Pikrate und Styphnate nicht für ausreichend halten. Daß insbesondere die Schmelzpunkte der Pikrate in dieser Hinsicht keine festen Anhaltspunkte gewähren können, ist eine Erfahrung, die nicht nur wir, sondern vor uns bereits Sherndal und Kremers gemacht haben, da diese Schmelzpunkte nicht scharf genug sind und je nach den Darstellungs-Bedingungen, besonders der zur Krystallisation der Pikrate verwendeten Lösungsmittel, variieren können, wie besonders Sherndal (l. c.) hervorhebt. Wir können diese Angaben nur bestätigen und weiterhin hinzufügen, daß wir auch bei Anwendung von Alkohol zur Krystallisation bereits weitgehend gereinigten Azulen-Pikrates aus Kamillenöl, zumal bei längerer Erwärmung auf dem Wasserbade, die Ausscheidung harziger, unlöslicher Produkte beobachteten. Die Styphnate haben wir nicht untersucht, doch scheinen ihre Schmelzpunkte keine größere Sicherheit der Bestimmung zu geben als die Pikrate, wie aus folgenden Ausführungen von Ruzicka und Rudolph (l. c.) selbst hervorgeht: „Ob auch das aus Eucalyptus-Globulus-Öl entstandene Azulen von dem aus Guajol vollständig verschieden ist, mag vorläufig dahingestellt bleiben, da die Derivate beider keine Schmelzpunkts-Depression geben (obwohl die betreffenden Styphnate bei 105° bezgl. 122° schmelzen). Man kann auch nicht mit vollständiger Sicherheit unterscheiden, ob alle Azulene wirklich einheitlich sind, da die Schmelzpunkts-Bestimmungen der Pikrate und Styphnate mit einigen Schwierigkeiten verbunden sind.“

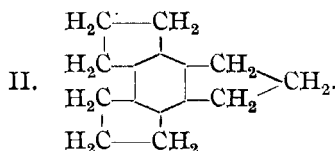
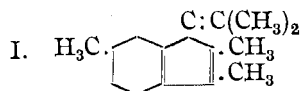
2. Hinsichtlich der weiteren Bemerkungen von Ruzicka und Rudolph, die sich auf die Annahme von Herzenberg und Ruhemann der Identität des aus Gurjunen durch katalytische Dehydrierung erhaltenen Azulens mit dem aus demselben Ausgangsmaterial durch konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid gewonnenen Azulen beziehen, ist zu entgegnen, daß diese Annahme zwar nicht exakt bewiesen ist, sie erscheint jedoch gerechtfertigt, wenn man bedenkt, daß die Einwirkung von konz. Schwefelsäure nicht nur bei Terpenen, sondern auch bei Sesquiterpenen einer Dehydrierung entspricht. So konnten Herzenberg und Ruhemann aus Cadinen durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Cadalin erhalten, allerdings in einer schlechteren Ausbeute als bei der Schwefel-Dehydrierung.

3. Hinsichtlich des optischen Nachweises von Azulen im Braunkohlenteer ist zu bemerken, daß Herzenberg und Ruhemann sich nicht mit den Absorptionsspektren als solchen begnügt, sondern eine genaue Ausmessung derselben auf photometrischem Wege durchgeführt haben, wobei wir — um subjektive Fehler zu vermeiden, wie sie bei der Ausmessung der verwaschenen „Absorptionsgrenzen“ entstehen — mittels eines selbst-registrierenden Photometers die Maxima der Lichtdurchlässigkeit möglichst genau bestimmt haben.

Durch die vorliegende Arbeit von Ruhemann und Lewy ist das Bedenken, das Ruzicka und Rudolph hinsichtlich der Beweiskraft der optischen Methode geäußert hatten, zerstreut, und die Identität des blauen Teeröles mit dem Azulen des Kamillenöles wohl einwandfrei erwiesen.

Bei der Hydrierung des Azulens nach der Paalschen Methode mittels kolloidalen Palladiums als Katalysator erhielt Sherndal (l. c.) einen fast farblosen Kohlenwasserstoff, dem er, allerdings nur auf Grund der Messungen des aufgenommenen Wasserstoffs, die Formel $C_{15}H_{26}$ zu-

erkannte. Kremers⁵⁾ jedoch, der das Azulen nach dem Verfahren von Skita hydrierte, gelangte zu der Ansicht, daß dabei nicht 4, sondern 5 Mol. Wasserstoff angelagert werden. Zu dieser Annahme wurde er besonders durch den Vergleich der für das hydrierte Produkt beobachteten, mit der nach der Lorenz-Lorentz-Formel berechneten Molekularrefraktion geführt; unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{28}$ ergab sich dabei eine nur geringe Differenz. Wesentlich auf diesen Befund hin, schlägt Kremers für das Azulen das Symbol I vor, demzufolge der Kohlenwasserstoff als ein Homo-



loges des Benzofulvens anzusehen ist. Er findet diesen Ausdruck im Einklang mit den Eigenschaften des Azulens, wie seiner Löslichkeit in konz. Mineralsäuren und seinem Vermögen, sich mit Pikrinsäure zu vereinigen. Um weitere Anhaltspunkte für die Konstitution des Azulens zu gewinnen, hatte bereits Kremers den Kohlenwasserstoff mit alkalischer Permanganat-Lösung behandelt und gibt an, dabei Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und eine Säure erhalten zu haben, die er als Methyl-phthalsäure anspricht. Bei der Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung von Kaliumpermanganat in saurer, sowie alkalischer Lösung konnten wir jedoch weder die Bildung von Aceton, noch die einer Phthalsäure feststellen, was auch Ruzicka und Rudolph (l. c.) nicht vermochten.

Angesichts der widersprechenden Ergebnisse von Sherndal und Kremers und der daraus gefolgerten verschiedenen Ansichten hinsichtlich der Anzahl der Doppelbindungen im Azulen, war es angebracht, die Versuche dieser Forscher zu wiederholen. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Azulen in Gegenwart von kolloidalem Palladium erhielten wir ein farbloses Öl, dessen physikalische Konstanten mit den von Sherndal und Kremers angegebenen Daten übereinstimmten, und dessen Analyse einwandfrei zu der Formel $C_{15}H_{26}$ führte⁶⁾. Der Unterschied in der für das hydrierte Produkt gefundenen Molekularrefraktion (66.23) gegenüber der für einen gesättigten Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ berechneten (64.87) entspricht nahezu dem Refraktionsäquivalent für eine Doppelbindung. Daraus folgt, daß das Azulen entweder eine schwer hydrierbare Doppelbindung besitzt, was Ruzicka und Rudolph anzunehmen geneigt sind, oder aber daß in dem Azulen ein tricyclisches System vorliegt, dessen Hydrierungsprodukt eine erhebliche Exaltation der Molekularrefraktion aufweist.

Jedenfalls kann, wie bereits früher⁷⁾ angegeben, die von Kremers für das Azulen aufgestellte Formel nicht richtig sein. Und dies folgt nicht nur aus der Tatsache, daß durch eine Häufung der substituierenden Gruppen bei dem Benzofulven nur eine Vertiefung der Farbe vom Gelb zum Rot des

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 717 [1923].

⁶⁾ Das gleiche Resultat erhielten Ruzicka und Rudolph (l. c.) bei der Hydrierung des Azulens mit Platinschwarz als Katalysator.

⁷⁾ Herzenberg und Ruhemann, l. c.

Spektrums eintritt, sondern auch aus dem Verhalten des Azulens gegenüber Ferrocyannwasserstoffsäure, mit der es eine Additionsverbindung eingeht, die in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihren labilen Charakter dem entsprechenden Pikrat analog ist, sich jedoch von diesem durch ihre Farblosigkeit unterscheidet. Dieses Verhalten führte zu Versuchen, die darauf gerichtet waren, zu prüfen, ob die Komplexsäure sich auch an andere Kohlenwasserstoffe anzulagern vermag. Daß dies bei den Terpenen nicht der Fall ist, wurde bereits früher⁸⁾ ermittelt. Es wurden nunmehr diesbezügliche Versuche auf Inden und Hydrinden, zumal aber auf zwei Kohlenwasserstoffe der Fulven-Reihe, nämlich Dimethyl- und Diphenyl-benzofulven, ausgedehnt, mit dem Ergebnis, daß diese Körper, selbst nach mehrstündigem Schütteln auf der Maschine, mit der gesättigten Lösung der komplexen Säure keine Niederschläge bildeten. Es folgt daraus, daß das Azulen nicht ein Homologes des Benzofulvens sein kann. Auch die Annahme der Naphthalin-Struktur des blauen Kohlenwasserstoffs ist ausgeschlossen, denn weder α -, noch β -Naphthalin liefern Ferrocyane. Ein solches entsteht auch nicht aus dem Gurjunen, das bei der Dehydrierung zum Azulen führt.

Durch die bisherigen Arbeiten konnte somit kein Einblick in die Konstitution des blauen Kohlenwasserstoffs gewonnen werden; wir hofften jedoch, einen solchen durch Versuche zu erhalten, die von der Beobachtung von Wislicenus und Hentschel⁹⁾ ausgingen, derzufolge bei der Cyclopentanon-Gewinnung aus adipinsäurem Calcium zugleich ein blaues Öl entsteht, von dem vermutet wurde, daß es in naher Beziehung zu dem blauen Farbkörper der ätherischen Öle stände. Auf Grund der Analyse dieses blauen Nachlaufes waren diese Autoren zu der Annahme gelangt, daß der darin enthaltene Farbkörper der Kondensation des Cyclopentanons seine Entstehung verdankt. Einige Jahre später untersuchte Wallach¹⁰⁾ die Wirkung wasser-entziehender Mittel auf Cyclopentanon und zeigte, daß die dabei sich abspielenden Prozesse in demselben Sinne verlaufen wie beim Aceton. Über die dem Mesityloxyd und Phoron analogen ungesättigten Ketone führt die Reaktion zu dem Analogen des Mesitylens, dem farblosen Kohlenwasserstoff Tris-cyclotrimethylen-benzol (II). Es war jedoch nicht ausgeschlossen, daß die Kondensation dreier Moleküle des cyclischen Ketons teilweise in anderer Richtung verlaufen und zu dem Isomeren jenes farblosen Kohlenwasserstoffs, dem Azulen, führen würde. Dieser Annahme gemäß wurde das Cyclopentanon der Einwirkung verschiedener Agenzien, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Zinkchlorid, unterworfen, ohne daß die Bildung eines blauen Öles beobachtet wurde. Als einziger Kohlenwasserstoff wurde das farblose Tris-cyclotrimethylen-benzol erhalten, das, wie zu erwarten war, mit Ferrocyannwasserstoffsäure kein Additionsprodukt bildete. Angesichts dieses Befundes wurde der Versuch von Wislicenus und Hentschel unter Anwendung einer größeren Menge von adipinsäurem Calcium wiederholt mit dem Ergebnis, daß auch in diesem Falle eine Azulen-Bildung nicht stattfand.

In der Hoffnung, daß sich aus der Kenntnis der das Azulen in den ätherischen Ölen begleitenden Stoffe Anhaltspunkte ergeben würden, die für

⁸⁾ Epple und Ruhemann, B. **59**, 294 [1926].

⁹⁾ A. **275**, 312 [1893].

¹⁰⁾ B. **29**, 2963 [1896], **30**, 1094 [1897].

die Beurteilung der Struktur des blauen Kohlenwasserstoffs verwertet werden könnten, haben wir uns der

Untersuchung des Kamillenöles

zugewandt. Die über dieses Öl vorliegenden Arbeiten¹¹⁾ haben zu wenig greifbaren Resultaten geführt. Besondere Erwähnung verdienen die von Kachler¹²⁾ gemachten Angaben über die Ergebnisse seiner Versuche, denen zufolge das Kamillenöl neben einem blauen flüssigen Körper $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}]_x$ ein farbloses Öl, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, und außer Propionsäure noch eine andere freie Säure enthält, die er auf Grund der Analyse ihres Silbersalzes als Caprinsäure anspricht. Hänse¹³⁾ hingegen schloß aus der Bestimmung des Metalls in dem Bariumsalz, daß sie als Nonylsäure zu betrachten wäre. Durch unsere Untersuchung konnte die Säure einwandfrei als Caprinsäure charakterisiert werden.

Da das Kamillenöl eine beträchtliche Esterzahl aufweist, die für die einzelnen Fraktionen von 19 bis 48 ansteigt, waren wir bemüht, die bei der Hydrolyse gebildeten Alkohole zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde der bei $170-180^\circ$ (10 mm) siedende Anteil des vom Azulen durch Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure befreiten Kamillenöles benutzt. Allein die mannigfachen Versuche, einen Alkohol durch fraktionierte Destillation oder in Form eines Esters abzuscheiden, führten nicht zum Ziel. Wohl aber konnte durch Behandlung des bei der Hydrolyse gewonnenen Öles mit Kaliumbisulfat der darin enthaltene Alkohol unter Wasser-Verlust in ein Sesquiterpen übergeführt werden, das sich durch gebrochene Destillation aus dem Reaktionsprodukt abtrennen ließ. Dieses, mit A bezeichnete Sesquiterpen ist nicht als einheitlich zu betrachten; auf Grund der gefundenen Molekularrefraktion darf man annehmen, daß ein Gemisch eines mono- und bicyclischen Sesquiterpens vorliegt.

Im Gegensatz zu der Mühe, die der Nachweis des Alkohols verursachte, gelang es verhältnismäßig leicht, aus den niedrig siedenden Anteilen ($120-130^\circ$ bzw. $130-140^\circ$ bei 10 mm) des vom Azulen befreiten Kamillenöles zwei Sesquiterpene durch fraktionierte Vakuum-Destillation zu isolieren. Das eine von ihnen (B), welches bei $124-125^\circ$ (10 mm) überging, besitzt monocyclische Struktur, und diese ergibt sich nicht nur aus seinen physikalischen Konstanten, sondern auch aus der Tatsache, daß das Sesquiterpen bei der Hydrierung nach der Zelinskyschen Methode einen gesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ liefert, und ferner aus der Bildung des Additionsproduktes $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, 3HCl bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff. Bei der Dehydrierung des Sesquiterpens nach dem Verfahren des russischen Forschers wurde ein schwach gefärbtes Katalysat erhalten, das selbst unter Anwendung der von Ruzicka¹⁴⁾ angegebenen empfindlichen Methode kein Pikrat lieferte; daraus folgt, daß das Dehydrierungsprodukt kein Naphthalin-Kohlenwasserstoff ist.

Das zweite, im Kamillenöl vorkommende Sesquiterpen (C), das bei $129-131^\circ$ (10 mm) siedete, lag in so geringer Menge vor, daß es einer näheren Untersuchung nicht unterzogen werden konnte. Seiner Molekularrefraktion

¹¹⁾ Bornträger, A. **49**, 273 [1844]; Bizio, Jahresber. Chem. **1861**, 681.

¹²⁾ B. **4**, 36 [1871]. ¹³⁾ C. **1907**, I 1332. ¹⁴⁾ Helv. chim. Acta **6**, 853 [1923].

zufolge haben wir es wahrscheinlich mit einem Gemenge eines monocyclischen (vorausichtlich Sesquiterpen B) und eines bicyclischen Sesquiterpens zu tun.

Von den drei Kohlenwasserstoffen, nämlich den beiden im Kamillenöl vorkommenden und dem bei der Hydrolyse gebildeten, stehen A und C in Beziehung zum Azulen; denn sie geben bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid eine intensive Blaufärbung, während eine solche bei der Einwirkung des Reagenses auf das Sesquiterpen B nicht auftritt.

Die Frage, ob das Azulen in der Pflanze vorgebildet ist, oder ob es erst bei der Destillation entsteht, ist bereits von Tschirch und Hohenadel¹⁵⁾ erörtert worden. Sie haben bei der Untersuchung des Sagapens, des Harzes einer persischen Umbellifere, festgestellt, daß das aus dem Harz erhaltene ätherische Öl blau gefärbt ist, wenn es durch trockne oder durch Wasserdampf-Destillation gewonnen wird, daß jedoch bei der Extraktion mit kaltem Petroläther eine solche Färbung nicht auftritt. Wir haben diesen Versuch unter Benutzung eines fast ausschließlich aus den gelben Scheibenblüten der officinellen Kamille bestehenden Gruses wiederholt, der bei der Destillation mit Wasserdampf eine Ausbeute von etwa 2% tiefblauen Öles lieferte. Bei der erschöpfenden Extraktion des Pflanzenproduktes (2 $\frac{1}{2}$ kg) im Soxhlet-Apparat mit Petroläther (Sdp. 30–50°), dem darauf folgenden Abdampfen des Lösungsmittels und der schließlichen Destillation des verbleibenden Rückstandes mit Wasserdampf wurden nur Spuren eines schwach gelben Öles erhalten, während die Kamille nach der Extraktion mit Petroläther bei der Behandlung mit Wasserdampf wiederum ein blau gefärbtes Öl gab. Daraus folgt, daß das Azulen in der Pflanze nicht präexistiert; man wird annehmen dürfen, daß seine Bildung aus den Sesquiterpenen, die wie das Sesquiterpen C bei der Dehydrierung den blauen Kohlenwasserstoff liefern, auf fermentative Wirkung zurückzuführen ist. Das entspricht auch den Ansichten, zu denen Tschirch und Hohenadel bei der Untersuchung des Sagapens gelangt sind.

Wenngleich durch die bisherigen Arbeiten über das Azulen unsere Kenntnis seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie seiner Beziehung zu gewissen Sesquiterpenen gefördert wurde, so haben doch die Versuche, einen Einblick in die Konstitution des Kohlenwasserstoffs zu erlangen, uns diesem Ziele nicht wesentlich näher gebracht.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des Azulens aus dem Braunkohlenteer.

Das für diesen Zweck benutzte Ausgangsmaterial war derselbe Braunkohlen-Generatorsteer von Schott und Gen., Jena, der auch für die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete diente. Nach der Destillation von 180 kg dieses Teeres in der Hochvakuum-Anlage des Instituts wurde das erhaltene Öl in üblicher Weise durch sukzessives Waschen mit verd. Schwefelsäure und Alkali von basischen und sauren Produkten befreit und schließlich im Vakuum fraktioniert. Der zur Isolierung des blauen Kohlenwasserstoffs verwandte, bei 160–180° (18 mm) übergehende Anteil betrug 7 kg. Er wurde mit einer Lösung von Ferrocyannwasserstoffsäure auf der Maschine geschüttelt und lieferte 128 g an Niederschlag, der durch Alkali zersetzt wurde. Das

¹⁵⁾ Arch. Pharmaz. **233**, 259 [1895].

so gewonnene Öl wurde alsdann durch gebrochene Destillation unter 14 mm Druck in folgende Teile getrennt:

Fraktion 1	Sdp: 142—155°	14.3 g
„ 2	„ 155—165°	14.1 g
„ 3	„ 165—175°	13.0 g
Rückstand		4 g.

Die Versuche, direkt aus den Ölanteilen ein Pikrat zu gewinnen, führten nicht zum Ziel, da die das Azulen in dem Öl begleitenden Stoffe das Ausfällen des Additionsproduktes verhinderten. Ihre Entfernung gelang durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Digerieren auf dem Wasserbade mit konz. Schwefelsäure (von 94%), und zwar im Verhältnis von 10 g der Fraktion 2 zu 20 g der Säure. Zugleich wurde das gebildete Schwefeldioxyd durch schwaches Ansaugen des die Mischung enthaltenden Kolbens entfernt¹⁶⁾. Durch die Schwefelsäure werden die Begleitstoffe des Azulens zerstört, während dieses selbst in Lösung geht und sich daraus durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abscheidet. Vor der Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Wasser wurde es mehrfach mit Petroläther (Sdp. 60—70°) ausgeschüttelt. Das ausgefällte Azulen wurde alsdann mit Petroläther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich vom Petroläther durch Destillation befreit. Derselbe ging dabei blau gefärbt über; diese Erscheinung beweist die Flüchtigkeit des Azulens, die auch die blaue oder blaugrüne Farbe der niedrig siedenden Anteile des Braunkohlenteeres verursacht. Der nach der Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ergab bei der Vakuum-Destillation 0.9 g eines tiefblauen Öles, das mit 1 g Pikrinsäure, gelöst in wenig Weingeist, 1.1 g Pikrat lieferte; sein Schmelzpunkt lag bei 110°, er stieg jedoch auf 117° nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol.

0.1354 g Sbst.: 0.2922 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 759 mm).

C₂₁H₂₁O₇N₃. Ber. C 58.99, H 4.96, N 9.83. Gef. C 58.86, H 4.98, N 9.88.

Untersuchung des Kamillenöles¹⁷⁾.

Das Ergebnis der gebrochenen Destillation unter 14 mm Druck von 1 kg des Öles zeigt nachstehende Tabelle.

Siedegrenzen	Gewicht	Siedegrenzen	Gewicht
55—70°	12 g	140—150°	38 g
70—100°	10 g	150—160°	99 g
100—110°	8 g	160—170°	133 g
110—120°	22 g	170—180°	195 g
120—130°	89 g	180—190°	97 g
130—140°	135 g	Rückstand:	
		Paraffin und Harz	162 g

Die Bestimmung der Säure- und Ester-Zahlen einiger dieser Anteile ergab:

Fraktion	Säurezahl	Esterzahl
120—130°	11.8	19.8
130—140°	12.2	21.1
160—170°	33.6	41.3
170—180°	24.4	48.1

¹⁶⁾ siehe Herzenberg und Ruhemann, B. 58, 2252 [1925].

¹⁷⁾ Das Kamillenöl stammte von der Firma Schimmel & Co.

Für die Abscheidung der

Caprinsäure

wurde der Soda-Auszug der Fraktion 160—170° des Kamillenöles verwendet. Die der alkalischen Lösung entzogene Säure ging bei der Destillation unter 12 mm Druck bei 149—150° als farbloses Öl über, das beim Abkühlen zu einem bei 31° schmelzenden Krystallkuchen erstarrte. Die Säure ist als Caprinsäure charakterisiert durch den Schmelzpunkt, sowie durch die folgenden analytischen Ergebnisse:

0.2167 g Sbst.: 0.5560 g CO₂, 0.2275 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.77, H 11.62. Gef. C 69.69, H 11.70.

Bei der Titration mit Alkali wurden für 0.3111 g Säure verbraucht 17.9 ccm *n*/₁₀-KOH, ber. für C₁₀H₂₀O₂ 18.09 ccm KOH.

Silbersalz: 0.4528 g Sbst.: 0.1756 g Ag.

C₁₀H₁₉O₂Ag. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.78.

Isolierung des Azulens aus dem Kamillenöl.

Das Öl wurde 2 Stdn. auf der Maschine mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure geschüttelt, der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen von anhaftendem Öl durch Behandlung mit Petroläther (Sdp. 30—50°) im Soxhlet-Apparat befreit und alsdann mit 5-proz. Soda-Lösung zersetzt. Das resultierende blauschwarze Öl, dessen Menge aus 1 kg Kamillenöl 14 g betrug, ging bei der Vakuum-Destillation (14 mm) zwischen 161° und 164° über. Da durch die Analyse festgestellt wurde, daß dieses Produkt nicht rein war, wurde es in das Pikrat übergeführt. Zu diesem Zweck wurde das Öl (14 g) in 90 ccm Weingeist (95-proz.) aufgenommen und mit einer Lösung von 10 g Pikrinsäure in 300 ccm Alkohol versetzt; die Mischung erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei, der gut abgenutscht und aus Alkohol umgelöst wurde. Auf diese Weise wurde in einer Ausbeute von 21 g das bei 118° schmelzende reine Pikrat erhalten¹⁸⁾.

0.1130 g Sbst.: 0.2444 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 9.4 ccm N (11°, 753 mm).

C₂₁H₂₁O₇N₃. Ber. C 58.99, H 4.96, N 9.83. Gef. C 58.99, H 4.97, N 10.02.

5 g dieses Pikrates wurden zur Gewinnung des Azulens mit 5-proz. Soda-Lösung zersetzt. Bei der Destillation ging der Kohlenwasserstoff bei 163° (14 mm) über unter Hinterlassung eines geringen harzigen Rückstandes. Ausbeute 1.9 g.

0.0996 g Sbst.: 0.3304 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 90.91, H 9.10. Gef. C 90.47, H 9.17.

Ferrocyanat des Azulens: Um die Zusammensetzung des Additionsproduktes zu bestimmen, wurde dieses aus dem reinen Kohlenwasserstoff dargestellt. Der unter der Einwirkung der Komplexsäure gebildete Niederschlag wurde mehrfach unter Zuhilfenahme der Schüttelmaschine mit 5-proz. Salzsäure (durch Wasser tritt sehr leicht Zerfall in die Komponenten ein) gewaschen und alsdann im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Die Analyse bestätigte die Formel C₁₅H₁₈, H₄FeCy₆ für die Additionsverbindung.

0.7158 g Ferrocyanat: 0.1332 g Fe₂O₃. — 0.6436 g Sbst.: 0.1214 g Fe₂O₃.

C₁₅H₁₈, H₄Fe(CN)₆. Ber. Fe 13.53. Gef. Fe 13.02, 13.20.

¹⁸⁾ Ruzicka und Rudolph (l. c.) fanden für das Pikrat des aus dem Kamillenöl isolierten Azulens den Schmp. 114—115°.

Hydrierung des Azulens.

Eine Mischung von 0.25 g kolloidalem Palladium und 20 ccm Alkohol (50-proz.) wurde in einer mit Gasleitung versehenen Flasche mit Wasserstoff beladen, alsdann unter Vermeidung jeglichen Luft-Zutrittes 1.7344 g frisch destilliertes Azulen mit Hilfe von 30 ccm Weingeist in die Flasche eingeführt und bis zum Aufhören der Wasserstoff-Aufnahme auf der Maschine geschüttelt. Die Reaktion erforderte 15 Stdn., und es wurden verbraucht bei 10° und 757 mm 820 ccm Wasserstoff, während das für 4 Mol. berechnete Volumen 780 ccm Normalgas, entsprechend 817 ccm Wasserstoff bei 10° und 757 mm beträgt¹⁹⁾. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels über wenig Natrium destilliert. In einer Ausbeute von 1.1 g wurde ein farb- und geruchloses Öl erhalten, das bei 123–124.5° (10 mm) siedete.

0.2023 g Sbst.: 0.6472 g CO₂, 0.2307 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 0.6369 g CO₂, 0.2262 g H₂O.

C₁₅H₂₆. Ber. C 87.38, H 12.62. Gef. C 87.25, 87.42, H 12.76, 12.74.

Die physikalischen Konstanten des Oktahydro-azulens sind in folgender Tabelle mit den entsprechenden Daten zusammengestellt, die Sherndal, Kremers, sowie Ruzicka und Rudolph bei der katalytischen Hydrierung des aus anderen ätherischen Ölen abgedehnten Azulens gefunden haben.

Hydrierungsprodukt von Azulen aus:

Cubebenöl (Sherndal)	$d^{20} = 0.8935$, $n_D^{20} = 1.4900$
Schafgarbenöl (Kremers)	$d^{22} = 0.8920$, $n_D^{22} = 1.4870$
Schafgarbenöl (Ruzicka und Rudolph)	$d_4^{20} = 0.8932$, $n_D^{20} = 1.4856$
Kamillenöl (Ruhemann und Lewy)	$d^{16} = 0.8967$, $n_D^{15} = 1.4921$

Hydrolyse des Kamillenöles.

Behufs Isolierung der im Kamillenöl in Form von Estern enthaltenen Alkohole, von denen man annehmen durfte, daß sie der Sesquiterpen-Reihe angehören, wurde die bei 160–170° (14 mm) siedende Fraktion des Öles, deren Esterzahl 41 beträgt, in dieser Richtung untersucht. Nach der Entfernung der freien Säuren durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat und der durch Ferrocyanwasserstoffsäure fällbaren Bestandteile wurde die Hydrolyse der Ester durch mehrstündiges Kochen des Öles mit alkohol. Kali bewerkstelligt. Das vom Weingeist durch Destillation möglichst befreite Reaktionsgut ergab auf Wasser-Zusatz ein bei 155–160° (10 mm) siedendes Öl. Wie bereits erwähnt, konnte aus diesem ein reiner Alkohol nicht abgedehnt werden.

Es gelang weder mittels Phthalsäure-anhydrids einen Phthalsäure-ester, noch bei Anwendung von Phenylisocyanat ein Phenyl-urethan zu gewinnen; auch verlief ein Versuch, den Alkohol aus dem Produkt der Hydrolyse mittels Triphenyl-chlor-methans²⁰⁾ als Triphenyl-methyläther zu fassen, ergebnislos. Beim Benzoylieren in Gegenwart von Pyridin mittels Benzoylchlorids bildete sich zwar ein in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrendes Benzoat, das sich aber bei der Destillation, selbst im Hochvakuum, unter Abscheidung von Benzoesäure zersetzte.

¹⁹⁾ Im Gegensatz zu diesem Befund geben Ruzicka und Rudolph (l. c.) an, daß bei der Hydrierung von Azulen aus Schafgarbenöl, unter Verwendung von Essigester als Lösungsmittel und Platinschwarz als Katalysator, etwa 2.5 Mol. Wasserstoff verbraucht wurden.

²⁰⁾ Nach der Methode von Helferich, B. 56, 766 [1923].

Es wurde nunmehr versucht, die Abtrennung des Alkohols aus dem bei der Hydrolyse der Fraktion 170—180° des Kamillenöles gewonnenen Öl durch gebrochene Destillation zu bewirken; jedoch, selbst nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation, sind wir bei der Analyse der Destillate nicht zu Werten gelangt, die mit den für einen Alkohol der Sesquiterpen-Reihe berechneten Daten übereinstimmen.

Sesquiterpen A.

Die Wasser-Abspaltung aus dem Alkohol, der in dem bei 155—160° (10 mm) siedenden, bei der Hydrolyse gewonnenen Öl enthalten ist, erfolgte durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat. Zu diesem Zweck wurde das Öl (15 g) mit dem Salz (8 g) 1¹/₂ Stdn. im Ölbad auf 180° gehalten, das erkaltete Reaktionsprodukt alsdann mit Äther ausgezogen und das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende, anis-ähnlich riechende Öl über metallischem Natrium im Vakuum destilliert. Es ging bei 137—139° (13 mm) über. Seine Analyse wies auf ein Sesquiterpen hin, das auf Grund seiner Molekularrefraktion als ein Gemisch eines mono- und bicyclischen Sesquiterpens zu betrachten ist.

0.1780 g Sbst.: 0.5750 g CO₂, 0.1896 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 0.5964 g CO₂, 0.1947 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.23, H 11.77. Gef. C 88.10, 88.16, H 11.92, 11.81.

$d_{17}^{20} = 0.8975$, $n_D^{17} = 1.5046$, $M_D = 67.35$; ber. für C₁₅H₂₄ $\sqrt{2}$ 66.14, für C₁₅H₂₄ $\sqrt{3}$ 67.87. $\alpha_D^{20} = -12.54^\circ$.

Isolierung der im Kamillenöl vorkommenden Sesquiterpene B und C.

Sie erfolgte durch mehrfach wiederholte gebrochene Destillation unter 10 mm Druck der bei 120—130° bzw. 130—140° siedenden Fraktionen des Kamillenöles, nachdem sie zuvor von Säuren und den Stoffen befreit waren, die durch Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure als Additionsprodukte niedergeschlagen werden. Aus der ersten Fraktion (120—130°) ließ sich auf diese Weise ein Sesquiterpen B abtrennen, das bei 124—125° (10 mm) überging. Seinen physikalischen Konstanten zufolge und auf Grund der nachstehenden Versuchs-Ergebnisse besitzt es monocyclische Struktur.

0.2034 g Sbst.: 0.6575 g CO₂, 0.2174 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.23, H 11.77. Gef. C 88.16, H 11.96.

$d^{20} = 0.8689$, $n_D^{20} = 1.4905$; M_D ber. für C₁₅H₂₄ $\sqrt{3}$ 67.87, gef. 67.91; $\alpha_D^{20} = -4.35^\circ$.

Aus der zweiten Fraktion (130—140°) konnte das Sesquiterpen C isoliert werden, das bei 129—131° (10 mm) siedete.

0.2336 g Sbst.: 0.7543 g CO₂, 0.2486 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.23, H 11.77. Gef. C 88.07, H 11.90.

$d^{20} = 0.8998$, $n_D^{20} = 1.5029$, $M_D = 67.01$; ber. für C₁₅H₂₄ $\sqrt{2}$ 66.14; für C₁₅H₂₄ $\sqrt{3}$ 67.87. $\alpha_D^{20} = +16.13^\circ$ in 7-proz. Chloroform-Lösung.

Versuche zur näheren Charakteristik des Sesquiterpens B.

Hexahydrid des Sesquiterpens B: 15 g des Sesquiterpens wurden bei 180° bis zur Konstanz der Refraktion im Wasserstoff-Strom über den Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet, unter Benutzung der von

Zelinsky und Pawlow²¹⁾ angegebenen Apparatur. Die Operation wurde 3-mal wiederholt, das Katalysat (13.4 g) darauf unter Eiskühlung mit rauchender, 7% Anhydrid haltender Schwefelsäure vorsichtig versetzt und alsdann damit geschüttelt. Das nach dieser Behandlung verbleibende Öl wurde mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, getrocknet und schließlich destilliert. Das farb- und geruchlose, hydrierte Produkt (6.1 g) siedete bei 114–115° (10 mm).

0.2147 g Sbst.: 0.6737 g CO₂, 0.2760 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.7968 g CO₂, 0.3254 g H₂O.

C₁₅H₃₀. Ber. C 85.72, H 14.28. Gef. C 85.58, 85.90, H 14.38, 14.39.

d₄¹⁶ = 0.8200, n_D¹⁵ = 1.4531. M_D, ber. für C₁₅H₃₀ 69.27, gef. 69.24.

Dehydrierung des Sesquiterpens B: Sie erfolgt bei 400° in derselben Apparatur, die zur Hydrierung diente, und unter Verwendung des gleichen Katalysators. Das nur sehr wenig gefärbte Katalysat wurde behufs Feststellung, ob ein Naphthalin-Homologes vorlag, nach dem von Ruzicka angegebenen Verfahren untersucht, das bereits 1% an Kohlenwasserstoffen der Naphthalin-Reihe nachzuweisen gestattet, und das auf der bei der Einwirkung von Pikrinsäure entstehenden Additionsverbindung beruht. Es wurde jedoch die Bildung eines Pikrats nicht beobachtet.

Hydrochlorid des Sesquiterpens B: Versuche zur Gewinnung des Hydrochlorids durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösungen des Sesquiterpens in Eisessig oder Äther führten zunächst nur zu viscosen Produkten, die selbst beim Abkühlen auf etwa 0° nicht krystallinisch erstarrten. Hingegen hatten sich bei der Wiederholung dieser Versuche unter Anwendung von sorgfältig über Natrium getrocknetem Äther zur Aufnahme des Sesquiterpens und längerem Aufbewahren der mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten Lösung im Exsiccator bei einer Temperatur von etwa –12° reichlich Krystalle abgeschieden, die durch Aufstreichen auf stark gekühlten Ton von der Mutterlauge getrennt und aus trockenem Äther umkrystallisiert wurden. Hierbei stieg der Schmelzpunkt, der anfänglich bei 34° lag, auf 45°.

20.40 mg Sbst.: 26.99 mg AgCl. — 18.3 mg Sbst.: 24.33 mg AgCl.

C₁₅H₂₇Cl₃. Ber. Cl 33.86. Gef. Cl 32.73, 32.75.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wird das Hydrochlorid sehr leicht aufgenommen.

436. W. Madelung und M. Oberwegner: Amino-substituierte Tetraphenyl-äthylene, Benzpinakone und Benzpinakoline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

Die von uns durchgeführte Untersuchung der in der Überschrift genannten Verbindungen kann als Fortsetzung der von dem einen von uns (Madelung) z. T. in Gemeinschaft mit Friedr. Völker veröffentlichten „Beiträge zur Kenntnis der farbigen Salze der Di- und Triphenyl-methan-Reihe“¹⁾ betrachtet werden, insbesondere als die der Untersuchungen über

²¹⁾ B. 56, 1249 [1923]; siehe auch Herzenberg und Ruhemann, B. 58, 2257 [1925].

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 111, 100 [1925], 114, 1 und 115, 24 [1926].