

## 256. Egon Stahl: Über das Cham-Azulen und dessen Vorstufen, III. Mitteil.\*): Zur Konstitution der Cham-Azulencarbonsäure

[Aus dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe]  
(Eingegangen am 23. August 1954)

Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die aus Schafgarbe und Kamille erhaltene Cham-Azulencarbonsäure,  $C_{16}H_{16}O_2$ , wurde in das 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen,  $C_{16}H_{18}$ , übergeführt. Sie stellt demnach eine  $\alpha$ -[1.4-Dimethyl-azulyl-(7)]-propionsäure dar.

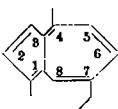
Der Vergleich der Spektren der Cham-Azulencarbonsäure bzw. deren Ester mit Cham-Azulen machte es wahrscheinlich, daß die Carboxygruppe nicht kernständig ist, sondern sich in einer der drei Seitengruppen befindet<sup>1)</sup>. Gewisse biogenetische Zusammenhänge sprachen dafür, daß sich die Carboxygruppe in 7-Stellung befinden könnte. Es erschien deshalb wünschenswert, die Carboxygruppe unter milden Bedingungen in eine Methylgruppe umzuwandeln, um so evtl. zu dem 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen zu gelangen.

Versuche, dies über die Tschugaeffsche Xanthogenatmethode oder über das Bromid zu erreichen, waren bei den geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen unbefriedigend.

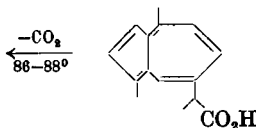
Durch Umsetzung des aus der Cham-Azulencarbonsäure durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen Alkohols  $C_{16}H_{17}OH$  mit *p*-Toluolsulfochlorid konnte das Tosylat erhalten werden. Es lag bisher als blaues, viscoses Öl vor und gab ein in violetten Nadelbüscheln kristallisierendes Trinitrobenzolat (TNB), das bei 99.5–101.0° schmolz. Das in Äther gelöste Tosylat ließ man in eine ätherische Lithiumaluminiumhydridsuspension eintropfen und brachte das Reaktionsprodukt nach der Aufarbeitung auf eine Aluminiumoxydsäule.

Beim Eluieren mit Petroläther wanderte eine blaue Hauptzone (A) schnell voraus, ein geringer blauer Anteil blieb im obersten Teil der Säule zurück; bei der nachfolgenden Aufgabe von Petroläther-Äther trennte sich die oberste Zone in eine schneller (B) und eine langsamer (C) wandernde. Die getrennt aufgefangenen Zonen wurden nochmals chromatographisch gereinigt. Die Zone B gab ein TNB vom Schmp. 99.5–101.0 (unverändertes Tosylat). Das TNB der Zone C stimmte in Kristallform und Schmp. wie auch im Misch-Schmp. mit dem Azulenalkohol überein.

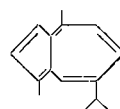
Die Zone A ergab ein TNB, das bei 151–152° und ein Pikrat, das bei 122 bis 123° schmolz; im Gemisch mit den entsprechenden Derivaten aus authentischem Guajazulen trat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts ein.



I. Cham-Azulen



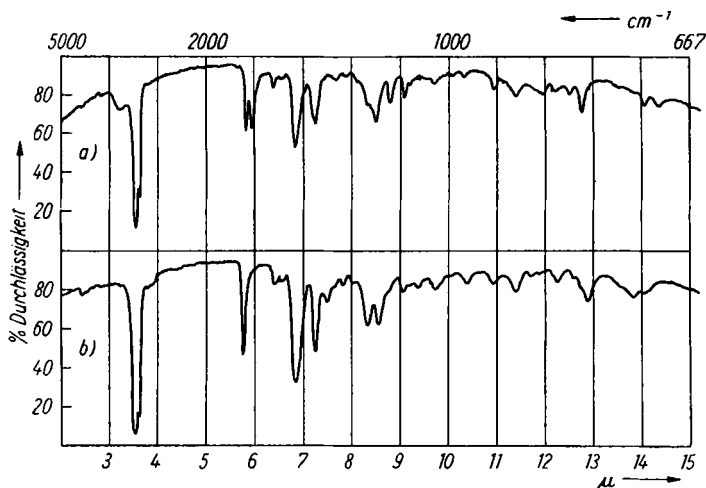
II. Cham-Azulencarbonsäure



III. Guaj-Azulen

\*) II. Mitteil.: E. Stahl, Chem. Ber. 87, 505 [1954]; vergl. auch Naturwissenschaften 41, 257 [1954]. <sup>1)</sup> E. Stahl, Chem. Ber. 87, 202 [1954].

Die Überführung der Cham-Azulencarbonsäure (II) in Guajazulen (III) zeigt, daß es sich bei der sehr instabilen Säure II um eine  $\alpha$ -[1.4-Dimethylazulyl-(7)]-propionsäure handelt und bestätigt auf anderem Wege die Richtigkeit der kürzlich von A. Meisels und A. Weizmann<sup>2)</sup> aufgestellten Cham-Azulenformel (I). Zur weiteren Charakterisierung der Cham-Azulencarbonsäure und deren Methylester wurden die UR-Spektren aufgenommen<sup>3)</sup>.



UR-Spektren: a) Cham-Azulencarbonsäure  
b) Methylester der Cham-Azulencarbonsäure

#### Beschreibung der Versuche<sup>4)</sup>

1. Cham-Azulenalkohol: 220 mg des in 1 ccm absol. Äther gelösten Cham-Azulencarbonsäure-methylesters ließ man unter Rühren bei 0° in eine Suspension von 45 mg Lithiumaluminiumhydrid in 3 ccm absol. Äther eintropfen. Nach 1stdg. Rühren wurde die Lösung auf Eis gegossen und nach Ausschüttelung mit 1*n*HCl und Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Die auf 0.5 ccm eingeeengte tiefblaue Lösung wurde auf eine mit Petroläther (Sdp. 40–50°) befeuchtete Aluminiumoxydsäule (Brockmann, Aktivität I) aufgegeben und zunächst etwa 10 ccm Petroläther zugegeben, anschließend mit Äther eluiert. Die blaue, in Petroläther kaum, in Äther gut wandernde Hauptzone lag nach Entfernung des Lösungsmittels als blaues Öl vor (183 mg).

Trinitrobenzolat: Rotviolette, sehr dünne und lange Nadelbüschel vom Schmp. 148–150°, die im Gemisch mit dem aus Kamille (II. Mitteil.) erhaltenen Alkohol-TNB ohne Erniedrigung schmolzen.

2. *p*-Toluolsulfonsäureester des Alkohols (Tosylat): 158 mg des getrockneten Alkohols wurden nach Lösung in 2 ccm wasserfreiem Benzol mit 56 mg frisch über Kaliumhydroxyd destilliertem Pyridin und 140 mg *p*-Toluolsulfochlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Ausschüttelung mit kalter 1*n*HCl und Wasser wurde die über Natriumsulfat getrocknete blaue

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 3865 [1953].

<sup>3)</sup> Die Ultrarot-Spektren wurden mit dem UR-Doppelstrahlenspektrographen „Baird“ aufgenommen. Hrn. Dr. E. Heilbronner und seinen Mitarbb. (Eidgen. Technische Hochschule Zürich) danke ich hierfür herzlich.

<sup>4)</sup> Die Schmp. wurden mit dem Kofler-Schmelzmikroskop bestimmt.

Ätherphase i. Vak. auf etwa 0.3 ccm eingeengt und auf eine mit Petroläther (Sdp. 40 bis 50°) befeuchtete Aluminiumoxydsäule (Brockmann, Aktivität II; 25 × 1.2 ccm) gebracht. Nach dem Eindringen der überstehenden blauen Phase wurde Petroläther/Äther (2:1) aufgegeben. Nach einiger Zeit trennte sich die blaue Zone in eine etwas schneller wandernde und eine sich nur langsam vorschiebende Zone. Die ersten aufgefangenen farblosen Durchläufe enthielten Benzol und *p*-Toluolsulfochlorid, die anschließend aufgefangene blaue Fraktion (Tosylat) lag nach Entfernung des Lösungsmittels und nochmaliger chromatographischer Reinigung als blaues, stark viscoses Öl vor, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

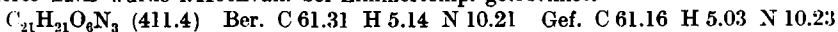


Trinitrobenzolat: Das in üblicher Weise bereitete TNB kristallisierte in violetten Nadelbüscheln, die nach Umkristallisation aus wenig absol. Alkohol bei 99.5–101.0° schmolzen.

3. Hydrierende Spaltung des Tosylats zum Guajazulen: 47 mg des in 0.5 ccm absol. Äther gelösten Tosylats wurden nach Eintropfenlassen in eine Suspension von 38 mg Lithiumaluminiumhydrid in 2 ccm absol. Äther 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde in kleinen Anteilen wasserhaltiger Äther zugegeben; anschließend mit 1*n*HCl und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das auf etwa 0.3 ccm eingeengte blaue Reaktionsprodukt wurde auf eine mit Petroläther (Sdp. 40–50°) befeuchtete Aluminiumoxydsäule (10 × 0.8 ccm; Brockmann, Aktivität I/II) gebracht und nach dem Eindringen Petroläther nachgegeben. Eine blaue Zone (A) wanderte schnell voraus, eine kleine blaue Zone blieb im oberen Teil der Säule fest haften. Bei der nachfolgenden Zugabe von Petroläther/Äther (1:1) trennte sich diese in eine schneller wandernde (B) und eine erst mit Äther gut eluierbare, langsam wandernde Zone (C). Nach Entfernung der Lösungsmittel wurden die Trinitrobenzolate bereit.

		TNB, Schmp.	Pikrat, Schmp.	
Fraktion A	14.1 mg	151–152°	122–123°	Misch-Schmp. mit Guajazulen ohne Erniedrigung Tosylat Azulenalkohol
Fraktion B	1.8 mg	98–101°		
Fraktion C	3.1 mg	148–149°		

Trinitrobenzol der Fraktion A: Das mehrmals aus absol. Alkohol umkristallisierte TNB wurde i. Hochvak. bei Zimmertemp. getrocknet.



## 257. Günther Drefahl und Karl-Heinz König: Stickstofflost-Verbindungen, I. Mitteil.: $\beta$ -Oxy- und $\beta$ -Chlor-äthyl-Derivate des Nicotin- und Isonicotinsäureamids

[Aus dem Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, und dem Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena] (Eingegangen am 29. Juli 1954)

Die Darstellung einiger Mono- und Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]- und  $[\beta$ -chlor-äthyl]-Derivate des Nicotinsäure- und des Isonicotinsäureamids wird beschrieben, von denen besonders die  $\beta$ -Chlor-äthyl-Verbindungen wegen carcinokolytischer Eigenschaften von Interesse erscheinen.

Da in den letzten Jahren sich außer den bekannten Stickstofflost-Verbindungen wie Methyl-bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-amin und Tris- $[\beta$ -chlor-äthyl]-aminhydrochlorid z. Tl. auch Polyoxymethyl-amine besonders vom 1.3.5-Triazin