

## 106. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. IV <sup>1)</sup>.

### Über die Konstitution der Azulene

von Alexander St. Pfau und Pl. Plattner.

(30. V. 36.)

Die in vielen ätherischen Ölen vorkommenden oder durch chemische Umwandlungen aus ihnen entstehenden blauen Kohlenwasserstoffe, die man als Azulene bezeichnet, sind bis in die neueste Zeit in ihrer Konstitution unaufgeklärt geblieben, trotzdem zahlreiche Forscher derartige Öle in den Händen hatten<sup>2)</sup>. Erst den Arbeiten von *Ruzicka* und *Rudolph*<sup>3)</sup> sowie von *Ruzicka* und *Haagen-Smit*<sup>4)</sup> verdanken wir bedeutende Einblicke.

Diese Autoren fanden als erste, dass es mehrere Azulene gibt, die alle die schon früher ermittelte Bruttoformel  $C_{15}H_{18}$  besitzen. Sie geben voneinander verschiedene Pikrate und Styphnate und wurden nach ihrer Herkunft Chamazulen (aus Kamillenöl), Elemazulen (aus Elemol), Eucazulen (aus Eucalyptusöl) und Guajazulen (aus Guajol) benannt<sup>5)</sup>. Des weiteren liefert Guajol je nach dem Dehydrierungsmittel (Schwefel oder Selen) verschiedene Azulene, die als S-Guajazulen und Se-Guajazulen bezeichnet wurden; ausser durch die Schmelzpunkte ihrer Derivate unterscheiden sich diese beiden auch durch die Farbe, die beim Se-Guajazulen deutlich violett ist.

Die an den einzelnen Azulenen durchgeführten Oxydations- und Ozonisationsversuche ergaben Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure und Oxalsäure.

Die gleichen Produkte (mit Ausnahme der Isobuttersäure) lieferten Ozonisationsversuche, die von *Asahina* und *Nakanishi*<sup>6)</sup> am S-Guajazulen (aus Callitrisöl) unternommen wurden.

Später ozonisierten *J. Melville*<sup>7)</sup> sowie neuerdings *K. St. Birrell*<sup>8)</sup> ein teilweise hydriertes S-Guajazulen, das in der Hauptsache aus

<sup>1)</sup> III. Mitteilung, *Helv.* **18**, 935 (1935).

<sup>2)</sup> Das Kamillenöl wird seiner auffallenden Farbe wegen schon im 15. Jahrhundert erwähnt. Im ganzen sind über 260 ätherische Öle beschrieben, die Azulene oder azulenerliefernde Verbindungen enthalten, was fast 20% der bisher untersuchten Öle entspricht.

<sup>3)</sup> *Helv.* **9**, 118 (1926); vgl. daselbst die ältere Literatur.

<sup>4)</sup> *Helv.* **14**, 1104 (1931).

<sup>5)</sup> Neuerdings fand *H. Willstaedt*, *B.* **69**, 997 (1936), im Pilze *Lactarius deliciosus* L. ein neues Azulen, Lactarazulen, das dem Chamazulen ähnlich ist, sich jedoch im Schmelzpunkt des Trinitrobenzols unterscheidet.

<sup>6)</sup> *C.* **1932**, I. 2461.

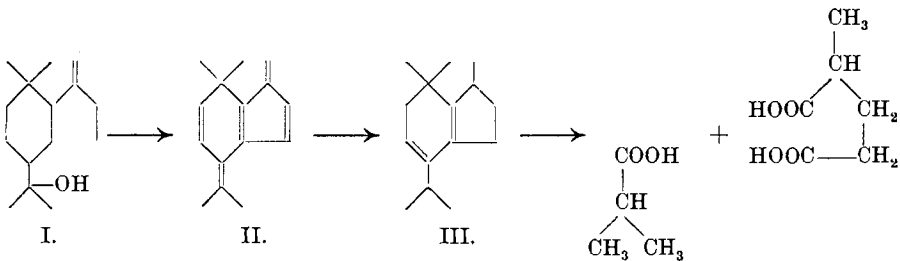
<sup>7)</sup> *Am. Soc.* **55**, 3288 (1933).

<sup>8)</sup> *Am. Soc.* **57**, 893 (1935).

Hexahydro-azulen bestand. Es wurde dabei von *Melville* weder Form-  
aldehyd noch Ameisensäure oder Aceton erhalten, Reaktionspro-  
dukte, die er bei der Ozonisation des Azulens selbst in Übereinstim-  
mung mit den Befunden der früheren Autoren beobachtet hatte,  
dagegen fand er in den sauren Anteilen Isobuttersäure und eine  
Säure  $C_{15}H_{22}O_2$ . *Birrell* erhielt dieselben Produkte, ausserdem identi-  
fizierte er wenig Ameisensäure und  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure.

Wie ersichtlich, war eine weitere Untersuchung der Azulene  
durch direkten oxydativen Abbau aussichtslos, da lauter kleine  
Spaltprodukte erhalten wurden, die keinen Rückschluss auf die Kon-  
stitution des Ausgangskörpers erlaubten. „Es gewannen dadurch  
Bestrebungen, die Konstitution des Guajols und des Kessylalkohols<sup>1)</sup>  
aufzuklären, sehr an Bedeutung, einmal infolge des ausgezeichneten  
Krystallisationsvermögens dieser Sesquiterpenalkohole und dann  
auch dank des relativ glatten Überganges derselben in ein Azulen.“<sup>2)</sup>  
*Ruzicka* und *Haagen-Smit*<sup>3)</sup> unterwarfen daher das Guajol der Oxy-  
dation mit Permanganat sowie der Ozonisation. Sie gelangten dabei  
vorläufig zu Resultaten, deren eindeutige Interpretation unmöglich  
war und die keine Schlüsse auf das Skelett des Guajols zuliessen<sup>4)</sup>.

Das einzige Azulen, das mit einem Produkt von bekannter  
Konstitution zusammenhängt, ist das Elemazulen, das sich, aller-  
dings in geringer Ausbeute, bei der Dehydrierung des Elemols (I)  
mit Selen bildet. *Ruzicka* und *Haagen-Smit*<sup>5)</sup> stellten auf Grund  
dieses Befundes für Elemazulen die hypothetische Formel II auf.  
*K. St. Birrell*<sup>6)</sup> zog später aus den Ergebnissen der Ozonisation des  
hydrierten Guajazulens, die ihm, wie erwähnt, Isobuttersäure und  
 $\alpha$ -Methyl-glutarsäure geliefert hatte, den Schluss, dass diese für Elem-  
azulen angegebene Formel II die Eigenschaften des S-Guajazulens  
sehr gut erkläre; Hexahydro-guajazulen würde dann der Formel III  
entsprechen.



<sup>1)</sup> Dieser im Kessowurzelöl in Form seines Acetats enthaltene Alkohol liefert bei der Dehydrierung mit Palladiumkohle S-Guajazulen.

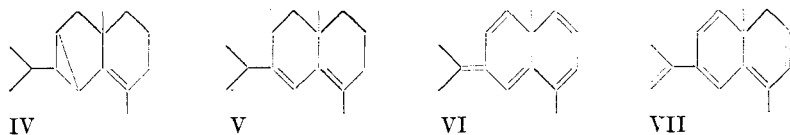
<sup>2)</sup> *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1112 (1931).

<sup>3)</sup> *Helv.* **14**, 1122 (1931).

<sup>4)</sup> Vgl. a. *Trikojus* und *White*, *C.* **1935**, II. 1456.

<sup>5)</sup> loc. cit., S. 1108.      <sup>6)</sup> loc. cit.

Die letzte Arbeit, die sich mit der Konstitution der Azulene beschäftigt, ist diejenige von *W. Treibs*<sup>1)</sup>, der auf Grund seiner Befunde dem  $\alpha$ -Gurjunen die Formel IV, dem Iso- $\alpha$ -Gurjunen die Formel V und dem daraus gewonnenen „Gurjunazulen“ die Formeln VI oder VII zuweist; das hierbei angenommene Eudesmol-Skelett beruht allerdings auf keiner experimentellen Grundlage.



Gegen die Formel II für Elem- oder Guajazulen sprechen folgende Umstände: Die Einheitlichkeit des Elemols ist nicht über alle Zweifel erhaben, weshalb die geringe Ausbeute an Elemazulen Rückschlüsse auf dessen Konstitution als unsicher erscheinen lässt<sup>2)</sup>. Des weiteren lässt sich bei der Oxydation der Azulene keine Dimethyl-malonsäure nachweisen, die ja sonst unschwer zu fassen ist. Die Bildung von Isobuttersäure und  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure aus Hexahydro-guajazulen lässt sich mit verschiedenen anderen Formeln als III vereinbaren. Schliesslich sollten nach bekannten Beispielen<sup>3)</sup> Sesquiterpene von diesem Typus bei der Dehydrierung mit Schwefel oder Selen eine der beiden geminalen Methylgruppen abspalten und in substituierte Hydrindene übergehen.

Die Formeln VI oder VII für das aus  $\alpha$ -Gurjunen entstandene Azulen sind äusserst unwahrscheinlich, da bei der Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe IV und besonders V wenigstens teilweise Eudalin entstehen sollte.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass ein begründeter Einblick in das Skelett der Azulene bisher nicht erbracht worden ist. Der noch heute gültige Stand unserer Kenntnisse wird durch die Schlussfolgerungen von *Ruzicka* und *Rudolph* aus dem Jahre 1926 erschöpfend wiedergegeben: „Die Farbe der Azulene wird durch eine besondere, bisher unbekannte Gruppierungsart von 5 Kohlenstoffdoppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen Kohlenstoffgerüst bedingt, das mit dem mancher Sesquiterpenverbindungen im nahen Zusammenhange steht, wenn nicht mit ihm identisch ist.“

<sup>1)</sup> B. **68**, 1751 (1935).

<sup>2)</sup> S. auch *Helv.* **14**, 1111 unten (1931).

<sup>3)</sup> Z. B. *Ruzicka* und *Rudolph*, *Helv.* **10**, 916 (1927): Dehydrierung des Ionens zu 1,6-Dimethyl-naphthalin; *Ruzicka* und *Bosch*, *Helv.* **14**, 1336 (1931): Dehydrierung des Bicyclo-isopenmyrcens zu Eudalin.

Wir haben vor geraumer Zeit bei der Dehydrierung einer Sesquiterpenalkohol-Fraktion des Vetiveröls mit Selen ein Azulen erhalten, dessen Derivate mit denjenigen des S-Guajazulens grosse Ähnlichkeit aufwiesen. Ein direkter Vergleich mit aus Guajol erhaltenem S-Guajazulen zeigte jedoch, dass die beiden Azulene nicht identisch waren. Dieser Befund bildete die Veranlassung, auch die anderen leichter zugänglichen Azulene in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Da es sich herausstellte, dass das aus Vetiveröl erhaltene Azulen mit keinem der bisher beschriebenen identisch ist, nennen wir es Vetivazulen; es zeichnet sich durch seine rein violette Farbe aus.

In diesem Zusammenhange wurde zunächst das „Eucazulen“ nochmals untersucht, dessen Verschiedenheit von S-Guajazulen auf Grund der bedeutenden Unterschiede in den Schmelzpunkten der Styphnate ( $122^{\circ}$  gegenüber  $105^{\circ}$ ) angenommen worden war, während die Schmelzpunkte der Pikrate ( $118^{\circ}$  und  $122^{\circ}$ ) sich nicht sehr voneinander unterschieden und keine Depression zeigten. Zur Verwendung gelangte eine Sesquiterpen-Fraktion des Öles von *Eucalyptus Globulus Labill.*, die in der Hauptsache aus dem tricyclischen Sesquiterpen Aromadendren bestand, da sie bei der Ozonisation über 50% Aromadendron<sup>1)</sup> vom Smp.  $80\text{--}81^{\circ}$  lieferte. Bei der Dehydrierung mit Schwefel wurde nur S-Guajazulen (Ausbeute 3,6%) erhalten; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem aus Guajol erhaltenen Präparat: Pikrat  $122\text{--}122,5^{\circ}$ , Styphnat  $105\text{--}106^{\circ}$ .

Wir haben ganz allgemein in der Azulen-Reihe die Beobachtung gemacht, dass die Styphnate infolge ihrer Löslichkeit und Zersetzlichkeit sich nur schlecht zu einer Identifizierung eignen; das gleiche gilt, wenn auch in vermindertem Maßstabe, für die Pikrate. Weit besser sind die Additionsprodukte mit Trinitrobenzol oder Trinitrotoluol zu empfehlen, die sehr stabil sind und gut krystallisieren<sup>2)</sup>. Das Trinitrobenzolat des S-Guajazulens aus Guajol oder aus Eucalyptusöl schmolz bei  $151\text{--}151,5^{\circ}$ , das Trotylat bei  $89^{\circ}$ . Das Azulen kann aus diesen Additionsverbindungen durch Behandlung mit Ammoniumsulfid und Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen werden.

Die von *Ruzicka* und *Haagen-Smit*<sup>3)</sup> ausgesprochene Vermutung, dass das Eucazulen-Styphnat vom Smp.  $122^{\circ}$  nicht rein war, erwies sich somit als richtig; der Name „Eucazulen“ kann fallen gelassen werden.

Auch das „Gurjunazulen“ ist mit S-Guajazulen identisch. Bei der Dehydrierung einer hochprozentigen  $\alpha$ -Gurjunen-

<sup>1)</sup> *L. H. Briggs* und *W. Fr. Short*, Soc. 1928, 2524.

<sup>2)</sup> Vgl. *H. Willstaedt*, B. 69, 997 (1936).

<sup>3)</sup> *Helv.* 14, 1104, Anm. 4 (1931).

Fraktion ( $\alpha_D - 179,5^0$ , höchste bisher in der Literatur verzeichnete Drehung:  $\alpha_D - 113^0$  <sup>1)</sup>) mit Schwefel wurde in einer Ausbeute von 16,4% ein Azulen erhalten, das direkt einheitliche Derivate lieferte, die mit den obenerwähnten Derivaten aus Guajol identisch waren. Andererseits hatten *Herzenberg* und *Ruhemann*<sup>2)</sup> durch katalytische Dehydrierung des Gurjunens mit Nickel ein Azulen erhalten, das als Chamazulen angesehen wurde, da dessen Pikrat vom Smp. 116—117<sup>0</sup> mit Chamazulen-Pikrat gemischt, angeblich keine Depression ergab. Bei der Wiederholung dieser Versuche konstatierten wir, dass bei der katalytischen Dehydrierung sowohl des Gurjunens wie des Guajols ein Gemisch von Azulenen entsteht, aus dem S-Guajazulen in Form seines Pikrats und Trinitrobenzolats isoliert werden kann. Also ist die Beobachtung von *Herzenberg* und *Ruhemann* unrichtig.

Wir unterwarfen  $\alpha$ -Gurjunen und Guajol noch der Dehydrierung mit Selen und konstatierten, dass auch hier in beiden Fällen ein Gemisch von Azulenen entsteht. Die noch nicht abgeschlossenen Versuche haben vorläufig ergeben, dass das von *Ruzicka* und *Haagen-Smit* dargestellte Pikrat (Smp. 114—115<sup>0</sup>) noch nicht rein war, da wir durch fortgesetztes Umkrystallisieren ein Produkt vom Smp. 123—124<sup>0</sup> isolieren konnten, das mit dem fast gleich schmelzenden S-Guajazulen-Pikrat eine Depression von 8<sup>0</sup> ergab; auch das Trinitrobenzolat besitzt einen höheren Schmelzpunkt als das mit Schwefel erhaltene und ist von letzterem verschieden.

Bei dieser Gelegenheit wäre eine Behauptung von *K. St. Birrell*<sup>3)</sup> zu erwähnen, dem es gelungen war, S-Guajazulen in Form von Krystallen vom Smp. 31,5<sup>0</sup> zu erhalten. Da er beim Impfen des mit Selen erhaltenen Produkts das gleiche feste Azulen bekam, bestritt er überhaupt die Existenz des S-Guajazulens und führte die Befunde von *Ruzicka* und *Haagen-Smit* auf eine Verunreinigung zurück. Diese Schlussfolgerung ist als zu weitgehend zurückzuweisen.

Als nächstes Öl wurde das Geraniumöl untersucht, das einem in geringer Menge darin enthaltenen blauen Anteil seine grünliche Farbe verdankt. Anlässlich einer lange zurückliegenden Untersuchung hatten *Barbier* und *Bouveault*<sup>4)</sup> eine stark blau gefärbte Fraktion vom Sdp. 165—170<sup>0</sup> (10 mm) isoliert, der sie die Formel eines Äthers (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>O zuschrieben<sup>5)</sup>. Wir fanden, dass dieser blaue Anteil mit S-Guajazulen identisch ist. Es ist dies das erste

<sup>1)</sup> *Semmler* und *Jakubowicz*, B. 47, 2252 (1914).

<sup>2)</sup> B. 58, 2249 (1925).

<sup>3)</sup> Am. Soc. 56, 1248 (1934).

<sup>4)</sup> C. r. 119, 281 (1894).

<sup>5)</sup> Neuerdings zeigten *S.* und *H. Sabetay*, C. r. 199, 313 (1934), dass die Sesquiterpenfraktion des Geraniumöls eine für „azulenogene“ Substanzen charakteristische Farb-reaktion mit Brom in Chloroform liefert.

„natürliche“ Vorkommen von S-Guajazulen, doch bildet dieses sich wohl erst bei der Darstellung und Aufarbeitung des Öles. Auch die Dehydrierung der Sesquiterpen- und Sesquiterpenalkohol-Fractionen des Geraniumöls liefert in einer Ausbeute von 13,3 bzw. 1,1% S-Guajazulen.

Schliesslich wurden noch die Sesquiterpen- und Sesquiterpenalkohol-Fractionen des Öles von *Geranium macrorrhizum* L. (Zdravetzöl)<sup>1)</sup>, die Sesquiterpen-Fractionen des Patchouliöls<sup>2)</sup> und diejenigen des Vetiveröls<sup>3)</sup> mit Schwefel dehydriert. In allen Fällen entsteht in geringer Ausbeute S-Guajazulen<sup>4)</sup>.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Sesquiterpen-Verbindungen, die bei der Dehydrierung Guajazulen liefern, wahrscheinlich sehr verbreitet sind und dass wohl die meisten Azulen-Befunde, über die bei der Dehydrierung ätherischer Öle berichtet wurde, sich auf dieses Azulen beziehen. Ein direkter Vergleich mit S-Guajazulen ist bisher nur in einem Falle, beim „Kessazulen“<sup>5)</sup>, durchgeführt worden.

---

Wie wir uns bald überzeugen konnten, führten die bisher verwendeten Untersuchungsmethoden nicht zu Resultaten, die für eine Ermittlung des Skeletts der Azulene zu verwenden waren. Aus diesem Grunde versuchten wir zunächst, die Azulene oder die Sesquiterpenverbindungen in einfacher Weise umzulagern, um zu Naphtalin- oder Hydronaphtalin-Derivaten zu gelangen. Diese Versuche schienen aussichtsreich, nachdem *G. Komppa*<sup>6)</sup> bei der Dehydrierung des Ledens mit Selen, neben einem nicht näher untersuchten Azulen, Cadalin erhalten hatte<sup>7)</sup>.

Beim Überleiten der Dämpfe von S-Guajazulen über Silicagel bei 300° im Vakuum wurden zwar in ziemlich guter Ausbeute Naph-

<sup>1)</sup> Die Sesquiterpen-Fraktion dieses Öls hatte schon *Y. R. Naves*, *Parf. de France* **1929**, 311, mit Schwefel dehydriert, wobei er ein Azulen bekam, dessen Pikrat den Smp. 116—117° besass.

<sup>2)</sup> In diesem Öle hatte *Gladstone* vor langer Zeit, *Soc.* **17**, 3 (1864), das Vorhandensein von blauen Fractionen konstatiert.

<sup>3)</sup> Dass im Vetiveröl azulenliefernde Sesquiterpenverbindungen vorhanden sind, geht aus einer kurzen Angabe von *Genvesse* und *Langlois*, *C. r.* **135**, 1060 (1902), hervor, die bei der Behandlung einer Sesquiterpen-Fraktion mit Brom eine Blaufärbung konstatierten. Später erhielten *Ruzicka*, *Capato* und *Huyser*, *R.* **47**, 373 (1928), bei der Dehydrierung einer Sesquiterpen-Fraktion des Vetiveröls mit Schwefel ein stark blaues Öl; das Azulen wurde nicht isoliert.

<sup>4)</sup> Das Vetiveröl liefert also S-Guajazulen aus den niedrigeren, Vetivazulen aus den höher siedenden Anteilen.

<sup>5)</sup> *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *loc. cit.* S. 1109; *Asahina* und *Nakanishi*, *C.* **1932** I 246.

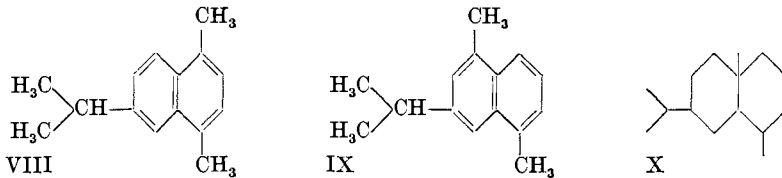
<sup>6)</sup> *Kgl. norske Vidensk. Selsk. Skr.* **1933**, Nr. 1 (C. **1933**, II. 3121).

<sup>7)</sup> *Ruzicka* und *Rudolph* (*loc. cit.* S. 120) erwähnen erfolglose Isomerisationsversuche des Chamazulens mittels Ameisensäure.

taln-Kohlenwasserstoffe erhalten, es handelte sich jedoch in der Regel um Gemische, bei deren Entstehung wahrscheinlich Wanderung von Alkylgruppen stattgefunden hatte<sup>1)</sup>.

Interessantere Resultate ergab die Dehydrierung des mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelten Guajols. Nach Abtrennung des Azulens liess sich aus dem Dehydrierungsprodukt, allerdings in geringer Ausbeute, ein Naphtalin-Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{18}$  (also ein Isomeres des Cadalins und der Azulene) isolieren. Der Kohlenwasserstoff gab ein Pikrat vom Smp.  $103^{\circ}$  und ein Trinitrobenzolat vom Smp.  $145,5^{\circ}$ . Aus den Vetivazulen liefernden Anteilen des Vetiveröls wurde in ähnlicher Weise ein isomeres Kohlenwasserstoff gewonnen, der ein Pikrat vom Smp.  $114,5^{\circ}$  und ein Trinitrobenzolat vom Smp.  $142,5-143^{\circ}$  lieferte.

Die Konstitutionsermittlung dieser Kohlenwasserstoffe wurde dadurch bedeutend vereinfacht, dass beide von *Ruzicka, Pieth, Reichstein* und *Ehmann*<sup>2)</sup> in ganz anderem Zusammenhange synthetisch hergestellt worden waren. Der durch Umlagerung des Guajols entstandene Kohlenwasserstoff war danach 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalin (VIII), der aus Vetiveröl erhaltene 1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalin (IX). Mischproben der verschiedenen Derivate ergaben völlige Identität<sup>3)</sup>.



Der Kohlenwasserstoff VIII besitzt das gleiche Skelett wie das aus Santonin unter Wanderung der Methylgruppe entstehende Desmotropo-santonin. Er wurde bisher aus einem Naturprodukt nicht hergestellt.

Dagegen ist der Kohlenwasserstoff IX mit einem Naturprodukt direkt verknüpft. Bei der Reduktion von Tetrahydro-álantolacton haben *Ruzicka* und *Pieth*<sup>4)</sup> ein Glykol erhalten, das beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure unter Wanderung der Methylgruppe einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  ergab; beim Dehydrieren mit Selen entstand daraus der Kohlenwasserstoff IX.

Die einfachste Erklärung der von uns beobachteten Umlagerungen ergäbe sich aus der Annahme, dass ähnlich wie beim Santonin und

<sup>1)</sup> *Fr. Mayer* und *R. Schiffner*, B. **67**, 67 (1934), beobachteten unter ähnlichen Bedingungen (bei  $350-430^{\circ}$ ) die Umlagerung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Naphtalin-Derivate.

<sup>2)</sup> *Helv.* **16**, 268 (1933).

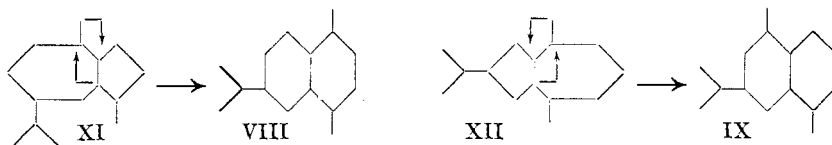
<sup>3)</sup> Wir sprechen Herrn Prof. *Ruzicka* dafür unseren besten Dank aus.

<sup>4)</sup> *Helv.* **14**, 1094 (1931).

Alantolacton ursprünglich das Eudesmol-Skelett (X) vorlag. *W. Treibs*, der dem „Gurjunazulen“ dieses Skelett zuschrieb, war dann allerdings zu der Hypothese gezwungen, dass die ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen über die Richtung der Dehydrierung — Azulen oder Eudalin — entscheiden. Diese Annahme ist aber mit der Tatsache unvereinbar, dass vollständig hydrierte Verbindungen des Eudesmol-Typus bei der Dehydrierung kein Azulen ergeben<sup>1)</sup>, während die Dekahydro-guajazulene (nach *Ruzicka* und *Haagen-Smit*) dabei wiederum die Azulene zurückliefern. Die Naphtalin-Kohlenwasserstoffe mussten also tatsächlich unter Umlagerung eines anderen Ringsystems entstanden sein.

Über das Skelett der Azulene konnte auf Grund dieser Umlagerungen keine Aussage gemacht werden. Wir unterwarfen daher die Sesquiterpenverbindungen einem stufenweisen Abbau, worüber später in anderem Zusammenhange berichtet werden soll. Oxydative Aufspaltung des einen Ringes und erneuter Ringschluss führten zu einem gesättigten Ring-Keton, das ein Ringglied weniger enthielt als die ursprüngliche Verbindung. Dieses Apo-Keton lieferte bei der katalytischen Dehydrierung ein Phenol, woraus sich die bemerkenswerte Tatsache ergab, dass in der zugrundeliegenden Sesquiterpen-Verbindung ein Siebenring vorlag. Durch ähnliche Umsetzungen wurde ausserdem die Anwesenheit eines Fünfringes wahrscheinlich gemacht.

Verknüpft man diese Erkenntnis mit der Konstitution der durch Umlagerung erhaltenen Naphtalin-Kohlenwasserstoffe, so konnten folgende Formeln die Befunde gut erklären; die angenommene Umlagerung würde dann Analogien zu einer Retropinakolin-Umlagerung aufweisen.



Im Falle des Vetivazulens wurde durch Synthese des oben-erwähnten Phenols das Skelett XII sichergestellt; für das Guajol ist damit das Skelett XI ausserordentlich wahrscheinlich gemacht.

Um den überraschenden Befund dieses neuartigen Ringsystems für die Azulene weiterhin zu stützen, haben wir die synthetische

<sup>1)</sup> Erwähnenswert ist jedoch die teilweise Bildung eines Azulens bei der Dehydrierung des erwähnten Kohlenwasserstoffes aus Alantolacton: *Ruzicka* und *van Melsen*, *Helv.* **14**, 410 (1931). Wenn die Festlegung des Skeletts des Alantolactons durch Überführung in 3-Äthyl-9-methyl-cis-dekalin, *Ruzicka* und *Pieth*, *Helv.* **14**, 1093 (1931), zu Recht besteht, muss dies auf einer Verunreinigung oder teilweisen Umlagerung beruhen.



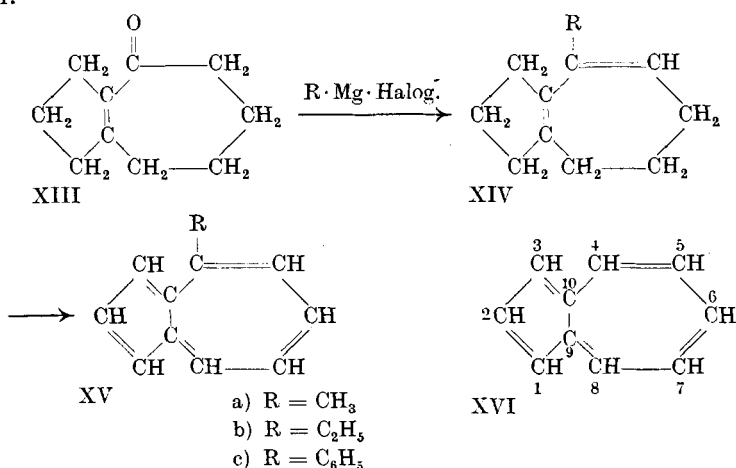
Darstellung von 5-fach ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Bi-cyclo-[0,3,5]-decan-Systems unternommen.

Verbindungen der Cyclo-pentano-cyclo-heptanreihe waren zu Beginn unserer Untersuchungen weder in der Natur angetroffen, noch synthetisch hergestellt worden. Erst vor wenigen Jahren beschrieben *W. Hückel* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> Verbindungen dieser Klasse und stellten durch Betrachtungen am Modell fest, dass beide Formen (cis- und trans-) spannungsfrei gebaut sind.

Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthesen diente das von *W. Hückel* und *L. Schnitzspahn*<sup>2)</sup> dargestellte Cyclo-penteno-cyclo-heptanon (XIII). Durch Umsetzung des Ketons mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-magnesiumhalogeniden gelangten wir direkt zu doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen (XIV); die Lage der Doppelbindungen ist willkürlich angenommen), die sodann mit Schwefel oder katalytisch mit Nickel dehydriert wurden. Aus dem erhaltenen Gemisch liessen sich die vollständig dehydrierten Kohlenwasserstoffe mittels starker Phosphorsäure isolieren; die Reindarstellung erfolgte durch Überführung in die Pikrate, Krystallisation und Zersetzen mittels Ammoniak. Die Ausbeuten an den reinen Produkten waren bisher ziemlich gering, da sie gegen Sauerstoff und Pikrinsäure recht empfindlich sind.

Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit 5 Doppelbindungen (XV) sind genau wie die natürlichen Azulene intensiv blau gefärbt; der Farbton einer verdünnten Lösung ist von demjenigen einer Lösung von S-Guajazulen äusserlich kaum zu unterscheiden.

Die im Gange befindlichen Messungen der Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet werden genauere Daten liefern.



<sup>1)</sup> B. 66, 563 (1933); A. 505, 274 (1933).

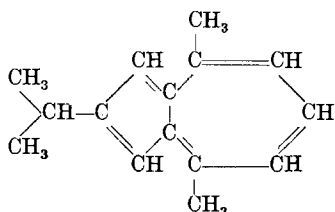
<sup>2)</sup> A. 505, 274 (1933).

Die Pikrate und Trinitrobenzolate sind denjenigen der natürlichen Azulene ganz ähnlich. Der Grundkohlenwasserstoff XVI konnte bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten werden; immerhin liess sich auch hier die intensive, rein blaue Färbung konstatieren.

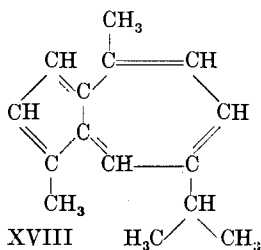
Diese Befunde bestätigen also das für die Verbindungen vom Azulen-Typus angenommene neuartige Ringsystem, das in einer o-Verknüpfung eines Fünfringes mit einem Siebenring besteht.

Um eine einheitliche Benennung durchzuführen, bezeichnen wir das Grundskelett XVI vorläufig als Azulen<sup>1)</sup> und leiten die Namen der anderen Kohlenwasserstoffe davon ab. Die synthetischen Azulene sind danach als 4-Methyl-azulen (XV a), 4-Äthyl-azulen (XV b) und 4-Phenyl-azulen (XV c) zu bezeichnen.

Vetivazulen ist 2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen (XVII), während für S-Guajazulen die Konstitution eines 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulens (XVIII) in Betracht kommt.



XVII



XVIII

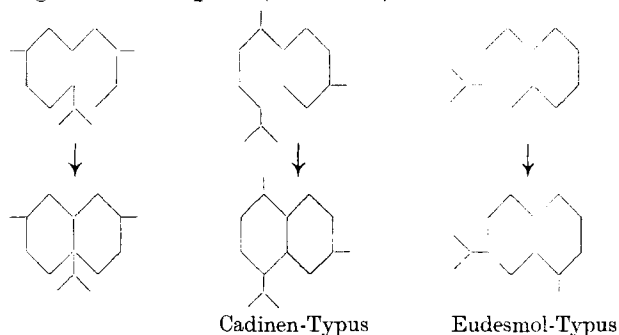
Schmelzpunkte	Pikrat	Trinitrobenzolat
4-Methyl-azulen . . . . .	144°	177,5—178°
4-Äthyl-azulen . . . . .	128,5°	147,5°
4-Phenyl-azulen . . . . .	80—81°	86—87°
Vetivazulen . . . . .	122°	151,5°
S-Guajazulen . . . . .	122,5—123°	151,5°

Über die Verteilung der Doppelbindungen in den Ringen der Azulene kann auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch keine Aussage gemacht werden. Über diese und ähnliche Fragen, wie z. B. die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, oder die Isomerie von S- und Se-Guajazulen, sind Untersuchungen im Gange.

<sup>1)</sup> Die in einem Vortrag (Verhandl. Schweizer. Naturforsch. Ges., 116. Jahresversammlung, 1935, 313) von uns verwendete Bezeichnung Naphtazulen fällt also dahin. Die endgültige Nomenklatur wird im Einvernehmen mit der Redaktion des *Beilstein'schen Handbuchs* erledigt werden.

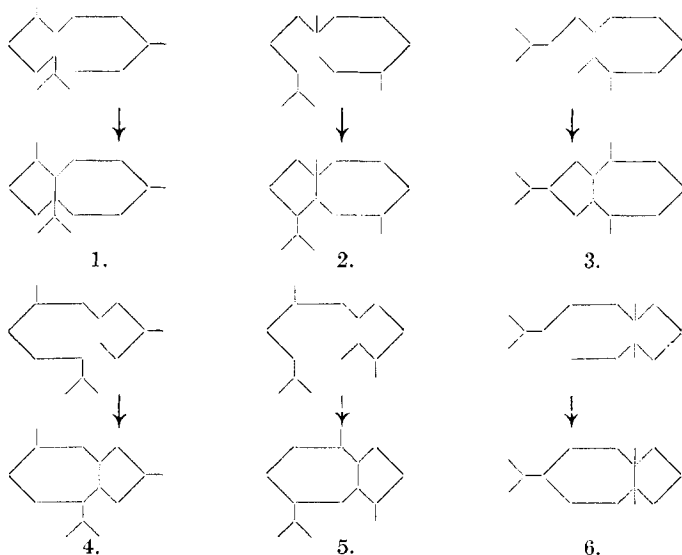
Wir kommen zum Schluss auf die Erweiterung unserer Kenntnisse über den Aufbau der in der Natur vorkommenden bicyclischen Sesquiterpene und ihrer Abkömmlinge zu sprechen.

Die grösste Zahl dieser Verbindungen gehört zur Gruppe der hydrierten Naphtalin-Derivate (Bicyclo-[0,4,4]-decan) und lässt sich auf 3 Typen zurückführen, die rein formelmässig durch Cyclisation der regelmässigen Drei-isopren-(Farnesol)-kette entstehen können<sup>1)</sup>.



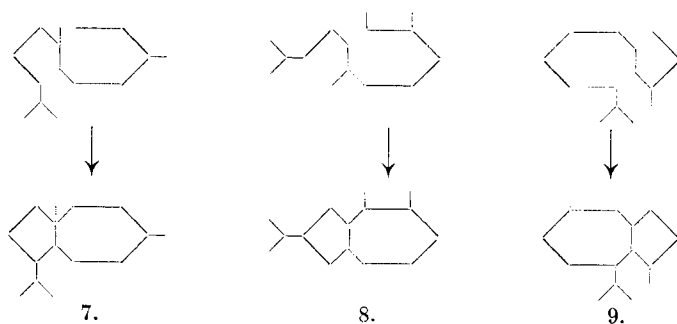
Vertreter des ersten Typus sind in der Natur nicht beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Der analoge Aufbau von substituierten Cyclo-pentano-cyclo-heptanen (Bicyclo-[0,3,5]-decan) führt zu 9 möglichen Skeletten (wobei nicht gesagt sei, dass alle diese Möglichkeiten in der Natur realisiert sind):



<sup>1)</sup> Ruzicka und Stoll, *Helv.* **5**, 929 (1922); Ruzicka, Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe, Berlin 1928, S. 50.

<sup>2)</sup> Als erster hatte Wallach, *A.* **239**, 49 (1887), diese Strukturmöglichkeit für Sesquiterpene in Betracht gezogen.



Der 3. Typus ist mit Sicherheit dem Vetivazulen zugewiesen, während für Guajol der 5. Typus sehr wahrscheinlich gemacht ist. Die weiteren Arbeiten über die natürlichen Azulene und die zahlreichen noch nicht näher untersuchten Sesquiterpen-Derivate, die bei der Dehydrierung Azulene ergeben, werden wohl auch Vertreter der anderen Typen ausfindig machen. Wir setzen dieses Studium nach den oben dargelegten Grundlinien fort.

### Experimenteller Teil.

Die Mikroanalysen sind von Fräulein *Dorothee Hohl* ausgeführt worden.

### Allgemeine Vorschriften zur Darstellung, Isolierung und Charakterisierung der Azulene.

**Erkennung der azulenerliefernden Verbindungen.** Unter den verschiedenen Farbreaktionen, die für diesen Zweck vorgeschlagen worden sind, ist am besten die Einwirkung von Brom auf die in Eisessig<sup>1)</sup> oder Chloroform<sup>2)</sup> gelöste Substanz geeignet; es genügen wenige Tropfen, um die sowohl bei Sesquiterpenen wie Sesquiterpenalkoholen eintretende charakteristische violette bis blaue Färbung hervorzurufen. Es sei jedoch hervorgehoben, dass auch andere Verbindungsklassen, so z. B. die homologen Furane<sup>3)</sup>, ähnliche Färbungen geben können.

**Dehydrierung mit Schwefel.** Es wurde — mit geringen Änderungen — die Versuchsanordnung von *J. Melville*<sup>4)</sup> benutzt. Die Sesquiterpen-Fraktion wird mit 40% Schwefel (= 85% der Theorie) im Vakuum dehydriert und bis zum Nachlassen der Entwicklung von Schwefelwasserstoff (Schlusstemperatur ca. 180° bei 50 mm) erhitzt, was je nach der Menge 2 bis 5 Stunden in Anspruch nimmt. Das Reaktionsprodukt wird dann direkt im guten Vakuum abdestilliert; die Ausbeute an Destillat beträgt in der Regel 40—50% vom Gewicht der angewandten Fraktion.

**Dehydrierung mit Selen.** Die Fraktion wird mit 50—100% Selen (= 43—86% der Theorie) in einem Quarzkolben im Durchschnitt 4mal je 8 Stunden lang erhitzt und die Temperatur des Metallbades allmählich von 280° bis auf 330° gesteigert, worauf erst die Entwicklung von Selenwasserstoff, die sich in einem vorgeschalteten Chlorkalk-Turm an der fortschreitenden Verfärbung gut verfolgen lässt, fast aufhört. Das Produkt

<sup>1)</sup> *R. T. Baker* und *H. G. Smith*, A research on the Eucalypts, Sydney 1920, S. 417.

<sup>2)</sup> *S. Sabetay*, Ann. chim. anal. **15**, 194 (1933); *S.* und *H. Sabetay*, C. r. **199**, 313 (1934).

<sup>3)</sup> Perillen: Soc. **116**, 492 (1919); Menthofuran: Z. angew. **47**, 415 (1934);  $\alpha$ -Clausen-an: C. **1935**, I. 3728.

<sup>4)</sup> Am. Soc. **55**, 2462 (1933).

wird dann mit Äther ausgezogen und durch Destillation vom Rückstand befreit. Die Ausbeute ist gewöhnlich höher als bei der Dehydrierung mit Schwefel (etwa 60%), der Gehalt an Azulen aber geringer.

**Isolierung des Azulens.** Das Destillat wird in der 5-fachen Menge Petroläther gelöst und nach Abkühlung mit dem halben bis gleichen Volum 95-proz. Phosphorsäure bis zur Entfärbung (je nach der Art des Azulens und dem Überschuss an Phosphorsäure 15 Minuten bis 2 Stunden) geschüttelt. Nach mehrmaligem Ausschütteln der sauren Schicht mit Petroläther wird mit peroxydfreiem Äther überschichtet, durch Zusatz von Eiswasser das Azulen in Freiheit gesetzt und nach Auswaschen schliesslich mit Wasserdampf destilliert; im Rückstand der Destillation mit Wasserdampf verbleibt der grösste Teil der Schwefel- oder Selen-haltigen Verunreinigungen. Auch durch die chromatographische Methode ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Petroläther) lässt sich das Roh-Azulen von diesen Verunreinigungen (10—20% des Roh-Azulens) gut abtrennen. Die verlustreichere Destillation über Natrium erübrigt sich demnach. Die Ausbeute an diesem fast reinen Azulen variiert naturgemäss stark je nach dem Gehalt des Ausgangsmaterials an azulenliefernden Sesquiterpenen und beträgt im besten Falle etwas über 16% der Ausgangs-Fraktion; die nicht in die Phosphorsäure gegangenen Anteile lassen sich für eine erneute Dehydrierung verwenden.

**Derivate.** Die Darstellung erfolgt durch Vermischen des mit Wasserdampf destillierten Azulens mit 0,9-1 Mol. des betreffenden Trinitroprodukts im 10-fachen (bei Pikraten) oder 20-fachen (bei Trinitrobenzolen und Trotylaten) Volumen abs. Alkohol. Bei Pikraten ist ein Überschuss an Pikrinsäure und zu langes Stehen oder Erwärmen zu vermeiden. Die Additionsprodukte mit 1, 3, 5-Trinitrobenzolkristallisieren in feinen Nadeln und lassen sich von überschüssigem Trinitrobenzol, das derbere Stäbchen bildet, durch Absieben trennen. Sonst genügt eine Behandlung mit Cyclo-hexan, in dem Trinitrobenzol unlöslich ist; das Cyclo-hexan wird dann im Vakuum verdunstet. Ein nennenswerter Zerfall in die Komponenten findet bei dieser Behandlung nicht statt. Die Trotylate (mit 2, 4, 6-Trinitrotoluol) bilden durchwegs dickere Nadeln und sind gleichfalls sehr beständig. Zur Reindarstellung aller Derivate genügt im allgemeinen 1- bis 2-maliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol.

**Zerlegung der Derivate.** Die Isolierung der Azulene aus den Pikraten gelingt schon durch Überschichten mit peroxyd-freiem Äther und Zugabe von konz. Ammoniak. Die Zerlegung der Trinitrobenzolate ist weniger einfach; trotzdem empfiehlt es sich wegen der Verluste bei der Darstellung und Reinigung der Pikrate, zuerst die Trinitrobenzolate herzustellen, sobald es sich um ein empfindliches Azulen handelt oder wenn ein Gemisch vorliegt. Das Trinitrobenzolat wird zur Zerlegung in der 50- bis 100-fachen Menge Alkohol gelöst, mit der 25- bis 50-fachen Menge einer 20-proz. wässrigen Lösung von Ammoniumsulfid versetzt, 2 Stunden gekocht und das Azulen direkt mit Wasserdampf überdestilliert. Die ätherische Lösung wird dann mit Salzsäure und Ammoniak gewaschen; nach Abdestillieren des Äthers kann das Azulen in ein anderes Derivat übergeführt werden, das direkt rein ausfällt.

### *Vetivazulen (XVII).*

**Darstellung.** Eine hochsiedende Fraktion des Java-Vetiveröls vom Sdp. 140—160° (1 mm), die 2,9% des Gesamtöls ausmachte, wurde mit Selen dehydriert. Aus 100 g wurden mit 50 g Selen 59,5 g Destillat vom Sdp. 100—160° (1 mm) erhalten, das 1,7 g Roh-Azulen und 1,5 g wasserdampfdestilliertes Azulen lieferte. Dieses neue Azulen unterschied sich durch seine rein rotviolette Farbe von allen bekannten Azulenen.

**Trinitrobenzolat.** Das Rohprodukt besass den Smp. 145 bis 146° nach vorhergehendem Sintern; nach 4-maligem Umkrystalli-

sieren aus absolutem Alkohol wurde ein konstanter Smp. von 151,5° erreicht. Feine schwarze Nadeln von deutlich kupferrotem Glanze; die alkoholische Lösung war im Gegensatz zur Lösung des Pikrats rein violett.

4,180 mg Subst. gaben 9,400 mg CO<sub>2</sub> und 1,990 mg H<sub>2</sub>O  
 4,300 mg Subst. gaben 0,3959 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 726 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 61,28 H 5,15 N 10,22%  
 Gef. „ 61,33 „ 5,33 „ 10,28%

Pikrat. Das aus dem Trinitrobenzolat in Freiheit gesetzte Azulen gab mit Pikrinsäure schwarze Nadeln vom Smp. 120—121°; nach Umkrystallisieren aus Alkohol war der Smp. 122°. Die alkoholische Lösung war olivschwarz gefärbt.

4,065 mg Subst. gaben 8,780 mg CO<sub>2</sub> und 1,900 mg H<sub>2</sub>O  
 3,850 mg Subst. gaben 0,3508 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 714 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,99 H 4,96 N 9,84%  
 Gef. „ 58,91 „ 5,23 „ 10,15%

Trotylat. Mit Trinitrotoluol gab das aus dem Pikrat regenerierte Azulen ein Additionsprodukt in Form von dunkelkupferroten Nadeln vom Smp. 79°.

3,935 mg Subst. gaben 8,955 mg CO<sub>2</sub> und 1,900 mg H<sub>2</sub>O  
 3,880 mg Subst. gaben 0,3479 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 723 mm)  
 C<sub>22</sub>N<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 62,09 H 5,45 N 9,88%  
 Gef. „ 62,07 „ 5,40 „ 10,01%

Die Schmelzpunkte des Pikrats und Trinitrobenzolats sind mit denjenigen der entsprechenden Derivate des S-Guajazulens identisch, im Gemisch ergeben sich jedoch starke Depressionen; bei den Trotylatsen besteht ein Unterschied von 10°.

Anzeichen für die Bildung eines zweiten Azulens waren nicht vorhanden; es könnte höchstens in Spuren entstanden sein.

*S-Guajazulen aus dem Öle von Eucalyptus globulus Labill.*

Ausgangsmaterial. Die Nachläufe dieses Öles (spanischer Provenienz) bestehen in der Hauptsache aus Terpen-alkoholen und -estern<sup>1)</sup>, sowie aus Sesquiterpenen. Durch mehrmalige Fraktionierung, zum Schluss über Natrium, wurde in einer Ausbeute von 30% ein Sesquiterpengemisch erhalten, dessen Hauptfraktionen folgende Konstanten aufwiesen:

Sdp. 120—122° (10 mm); d<sub>20</sub><sup>o</sup> 0,9135 bis 0,9143; n<sub>D</sub> 20° 1,4978 bis 1,4983;  
 α<sub>D</sub> + 4,93° bis + 5,48°

Diese Konstanten nähern sich bis auf die Drehung denjenigen, die *L. H. Briggs* und *W. Fr. Short*<sup>2)</sup> für die Aromadendren-Fraktion des Öles von *Eucalyptus nova-anglica Deane et Maiden* gefunden

<sup>1)</sup> *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. III, S. 354 (1931).

<sup>2)</sup> *Soc.* 1928, 2524.

hatten. Aus der Molekular-Refraktion geht eindeutig hervor, dass ein Gemisch von bi- und tricyclischen Sesquiterpenen und nicht ein einheitliches tricyclisches Sesquiterpen, wie es diese Autoren angenommen hatten, vorliegt.

Dehydrierung mit Schwefel. Aus 50 g der Sesquiterpen-Fraktion wurden 1,8 g (= 3,6%) wasserdampfdestilliertes Azulen erhalten. Das Pikrat bildete nach Umkrystallisieren aus Alkohol schwarze Nadeln vom Smp. 122—122,5° und gab mit einem auf analoge Weise aus Guajol erhaltenen Produkt keine Depression. Auch das Styphnat (Smp. 105—106°), Trinitrobenzolat (Smp. 151 bis 151,5°) und Trotylat (Smp. 89°) erwiesen sich als identisch.

#### *S-Guajazulen* aus Gurjunbalsamöl.

Ausgangsmaterial. Das fast nur aus Sesquiterpenen bestehende Öl wurde einer sehr häufigen Destillation mit Kolonne und Dephlegmator, teilweise über Natrium, unterworfen, wobei die tiefer siedenden Anteile, die die höchste Linksdrehung aufwiesen, miteinander vereinigt wurden. Die höchstdrehende Fraktion, die noch nicht einheitlich war, besass folgende Konstanten:

Sdp. 127—128° (10 mm);  $d_{20} 0,9140$ ;  $n_{D 20} 1,5010$ ;  $\alpha_D -179,50^\circ$   
 $M_D$  Ber. für  $C_{15}H_{24}$   $\bar{D}$  66,13 Gef. 65,82

Entgegen den früheren Befunden, die für das  $\alpha$ -Gurjunen eine tricyclische Struktur annehmen, ist es also sicher bicyclisch.

Dehydrierung mit Schwefel. 200 g  $\alpha$ -Gurjunen gaben 32,4 g (= 16,2%) Azulen, das direkt ein reines Pikrat vom Smp. 122,5—123° lieferte; Mischprobe mit S-Guajazulen-Pikrat. Ebenso waren Trinitrobenzolat (Smp. 151,5°) und Trotylat (Smp. 89°) sofort rein.

Dehydrierung mit Nickel. 12 g einer  $\alpha$ -Gurjunen-reichen Fraktion ( $\alpha_D -166^\circ$  bis  $-172^\circ$ ) wurden 7 Stunden lang über 2 g trägerfreien Nickel-Katalysator bei 350—360° in Dampfform übergeleitet, wobei 1,670 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (unkorr.; ber. für 3 Mol. ungef. 4,550 cm<sup>3</sup>) entbunden wurden. Das durch Destillation vom Rückstand befreite Produkt (5,9 g) lieferte beim Schütteln mit Phosphorsäure 0,75 g (= 6,2%) Azulen, aus dem 0,5 g Pikrat-Gemisch vom Smp. 105—108° erhalten wurden. Durch öfteres Umkrystallisieren liess sich in minimaler Menge ein Pikrat vom Smp. 119—120° isolieren, das nach der Mischprobe mit S-Guajazulen-Pikrat identisch war.

Die Mutterlaugen wurden zersetzt und in das Trinitrobenzolat übergeführt; dieses besass nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 148—149° und war mit dem Trinitrobenzolat des S-Guajazulens identisch.

Ein Dehydrierungsversuch des Guajens mit Nickel ergab genau gleiche Resultate.

*S-Guajazulen* aus Geraniumöl.

Dehydrierung der Sesquiterpene. 20 kg Réunion-Geraniumöl wurden verseift und nach Entfernung der Terpenalkohole einmal fraktioniert, wobei 500 g einer Sesquiterpen-Fraktion vom Sdp. 127—129° (10 mm) und  $n_{D,20}$  1,4971 erhalten wurden. Die Dehydrierung mit Schwefel gab 66,5 g (= 13,3%) Azulen, das durch seine Derivate mit S-Guajazulen identifiziert wurde.

Direkte Isolierung aus dem Öl. Zur Verarbeitung gelangten 200 g tiefblau gefärbte Fraktionen vom Sdp. 150—180° (10 mm), die etwa 1% des Geraniumöls ausmachten. Durch Behandlung mit Phosphorsäure wurden 2,7 g Roh-Azulen gewonnen, die sodann ohne Destillation mit Wasserdampf direkt in das Pikrat übergeführt wurden. 1 g, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit S-Guajazulen-Pikrat 121,5—122°.

Dehydrierung der Sesquiterpenalkohole. Die bei der direkten Isolierung des Azulens aus dem Öl nicht an Phosphorsäure gegangenen Anteile wurden mehrfach fraktioniert. Die Hauptmenge destillierte bei 151—154° (10 mm) in Form eines viscosen Öls.

$d_{20}$  0,972;  $n_{D,20}$  1,4985;  $\alpha_D$  -13,92°  
 E. Z. nach Acetylierung 110,5 = 47,8%  $C_{15}H_{26}O$   
 4,375 mg Subst. gaben 12,875 mg  $CO_2$  und 4,420 mg  $H_2O$   
 $C_{15}H_{26}O$  Ber. C 81,00 H 11,80%  
 Gef. „ 80,26 „ 11,30%

Aus der Analyse geht hervor, dass die Sesquiterpenalkohole noch durch etwas sauerstoffreichere Substanz verunreinigt waren, aus der viel zu niedrigen Acetyl-Zahl, dass tertiäre Alkohole vorliegen.

100 g Sesquiterpenalkohole wurden durch Kochen mit Ameisensäure dehydratisiert und die erhaltenen uneinheitlich siedenden 64 g mit Schwefel dehydriert. Es wurde nur 1,1 g (= 1,1% der Alkohol-Fraktion) Azulen erhalten, das die üblichen Additionsprodukte lieferte.

*S-Guajazulen* aus anderen Ölen.

Öl von *Geranium macrorrhizum* L. Durch Destillation von 20 g Öl wurden 3,9 g einer Sesquiterpen-Fraktion vom Sdp. 120—123° (10 mm) und  $n_{D,20}$  1,5034, sowie 4 g einer Sesquiterpenalkohol-Fraktion vom Sdp. 156—161° (10 mm) und  $n_{D,20}$  1,5141 erhalten. Aus beiden Portionen wurde bei der Dehydrierung mit Schwefel je 0,1 g (= 2,5%) Azulen erhalten, das durch sein Trinitrobenzolat vom Smp. 149—150° als S-Guajazulen charakterisiert wurde.

Patchouliöl: Durch wiederholte Destillation von 1 kg Öl, zum Teil über Natrium, wurden 250 g Sesquiterpene erhalten; bei der weiteren Fraktionierung liessen sich schliesslich 140 g tiefer



siedende Fraktionen abtrennen, in denen ein Sesquiterpen von höherer Linksdrehung überwog; diese Fraktionen, die mit Brom in Chloroform eine besonders intensive rotviolette Färbung gaben, besaßen in der Hauptsache folgende Konstanten:

Sdp. 130—131° (10 mm);  $d_{20}^0$  0,9225 bis 0,9245;  
 $n_{D20}^0$  1,5020 bis 1,5030;  $\alpha_D$  -45,30° bis -46,72°  
4,300 mg Subst. gaben 13,875 mg CO<sub>2</sub> und 4,525 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> Ber. C 88,15 H 11,85%  
Gef. „ 88,00 „ 11,77%

Bei der Dehydrierung von 140 g mit Schwefel entstand bedeutend mehr Rückstand als in ähnlichen Fällen und die Azulen-Menge betrug nur 0,6 g = 0,43%. Bereits das Roh-Pikrat schmolz bei 122,5° und gab im Gemisch mit S-Guajazulen aus Guajol sowie aus Gurjunen keine Depression.

Vetiveröl. Bei der Destillation von 10 kg Java-Vetiveröl — nach vorhergehender Verseifung — wurde 1 kg einer Sesquiterpen-Fraktion abgetrennt, die noch mehrmals über Natrium destilliert wurde. Alle Fraktionen gaben mit Brom-Chloroform eine violett-blaue Färbung, deren Stärke mit steigendem Siedepunkt deutlich abnahm. Verwendet wurden 175 g von folgenden Konstanten:

Sdp. 129—130° (10 mm);  $d_{20}^0$  0,9264 bis 0,9278;  
 $n_{D20}^0$  1,5042 bis 1,5062;  $\alpha_D$  +2,42° bis +5,04°

Die 175 g wurden mit Schwefel dehydriert und gaben in einer Ausbeute von nur 0,23% 0,4 g Azulen, das durch sein Trinitrobenzolat vom Smp. 150,5° charakterisiert wurde; Mischprobe mit einem analogen Derivat des S-Guajazulens.

#### *1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalin (VIII).*

50 g reines Guajol vom Smp. 91° wurden mit 200 g Jodwasserstoffsäure (d 1,7) und 10 g rotem Phosphor 16 Stunden zum Sieden erhitzt, die Säure mit Kolonne abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert, gewaschen und sodann mit 25 g Natriumacetat und 100 g Eisessig 6 Stunden lang gekocht. Bei der Destillation des aufgearbeiteten Produkts wurden 6,6 g vom Sdp. 136—154° (10 mm) und  $n_{D20}^0$  1,4892 bis 1,4971 erhalten.

Die Dehydrierung der 6,6 g mit 2,7 g Schwefel lieferte 2,8 g Destillat, das an Phosphorsäure 0,2 g Azulen abgab. Die verbleibende Menge wurde mit Kolonne destilliert, wobei 1,2 g einer Fraktion vom Sdp. 152—160° (10 mm) erhalten wurden.

Mit Pikrinsäure entstanden aus dieser Fraktion 0,25 g Pikrat (= 2% der zur Dehydrierung verwendeten Fraktion); nach Umkrystallisieren war der Smp. 103°.

Zwecks Darstellung des Trinitrobenzolats wurden 70 mg des reinen Pikrats wie üblich zerlegt und mit einer Lösung von 35 mg

Trinitrobenzol in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol versetzt. Nach 48 Stunden liessen sich 60 mg Trinitrobenzolat vom Smp. 145,5<sup>0</sup> absaugen; beim Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt unverändert.

3,945 mg Subst. gaben 8,880 mg CO<sub>2</sub> und 1,860 mg H<sub>2</sub>O  
 3,975 mg Subst. gaben 0,3705 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24<sup>0</sup>, 725,5 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 61,28 H 5,15 N 10,22%  
 Gef. „ 61,39 „ 5,27 „ 10,23%

Bei einem anderen Versuch wurden 50 g Guajol in ähnlicher Weise mit 100 g Jodwasserstoffsäure und 5 g Phosphor nur 8 Stunden gekocht und wie oben verarbeitet, schliesslich mit Wasserdampf destilliert.

Die so erhaltenen 7,5 g gaben nach der Dehydrierung und Entfernung von Spuren von Azulen 3,4 g, die bei der Destillation 0,8 g einer Fraktion vom Sdp. 137—149<sup>0</sup> (10 mm) und n<sub>D</sub><sup>20°</sup> 1,5209, sowie 0,9 g Rückstand lieferten. Letzterer wurde nochmals mit Wasserdampf destilliert und mit der Fraktion vereinigt.

Mit Trinitrobenzol bekam man 1,2 g eines Niederschlags, aus dem sich durch Ausziehen mit Cyclohexan 0,6 g (= 4% der zu dehydrierenden Fraktion) reines Trinitrobenzolat vom Smp. 145,5<sup>0</sup> abtrennen liessen.

Weitere Umlagerungsversuche gaben keine besseren Ausbeuten.

Mischproben, die sowohl von uns wie von Prof. *Ruzicka* ange stellt wurden, ergaben zweifellose Identität mit dem Pikrat und Trinitrobenzolat des Kohlenwasserstoffs VIII.

#### *1,5-Dimethyl-7-isopropyl-naphtalin (IX).*

Über die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wird später im Zusammenhange mit der Konstitutionsaufklärung der zugrunde liegenden Sesquiterpen-Verbindung des Vetiveröls eingehend berichtet werden.

Das Pikrat vom Smp. 114,5<sup>0</sup> gab mit Cadalin-Pikrat vom gleichen Schmelzpunkt eine Depression von über 10<sup>0</sup>; dagegen war es nach Mischproben mit dem von *Ruzicka* und Mitarbeitern synthetisch erhaltenen Pikrat des Kohlenwasserstoffs IX identisch.

4,285 mg Subst. gaben 9,290 mg CO<sub>2</sub> und 2,020 mg H<sub>2</sub>O  
 4,480 mg Subst. gaben 0,3969 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>0</sup>, 715 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,99 H 4,96 N 9,84%  
 Gef. „ 59,13 „ 5,27 „ 9,74%

Aus dem Pikrat wurde ein Trinitrobenzolat vom Smp. 142,5 bis 143<sup>0</sup> (nach *Ruzicka* und Mitarbeitern 145—147<sup>0</sup>) erhalten.

4,055 mg Subst. gaben 9,080 mg CO<sub>2</sub> und 1,915 mg H<sub>2</sub>O  
 3,380 mg Subst. gaben 0,3097 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5<sup>0</sup>, 725 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 61,28 H 5,15 N 10,22%  
 Gef. „ 61,07 „ 5,28 „ 10,27%

*Bicyclo-[0, 3, 5]-decapentaen-(1, 3, 4, 6, 8) (XVI).*

Die Darstellung des Cyclo-penteno-cyclo-heptanons wurde durch Dr. *Fr. Kuenzy* ausgeführt.

Cyclo-penteno-cyclo-heptanon (XIII) wurde nach den Angaben von *W. Hückel* und *L. Schnitzspahn*<sup>1)</sup> durch Ozonisation des  $\Delta^{9,10}$ -Octalins dargestellt.

Das Keton wurde mit Selen oder mit Pd-Kohle dehydriert; das durch katalytische Hydrierung und Reduktion mittels Natrium und Alkohol daraus gewonnene Cyclo-pentano-cyclo-heptanol mit Schwefel; das aus letzterem durch Wasserabspaltung mittels der Xanthogenat-Methode erhaltliche Cyclo-pentano-cyclo-hepten mit Schwefel oder mit Nickel. In allen Fällen wurden kornblumenblaue Destillate erhalten, aus denen bis jetzt kein Pikrat erhalten werden konnte. — Weitere Versuche sind im Gange.

*4-Methyl-azulen (XVa).*

*Methyl-cyclo-penteno-cyclo-heptan.* 20 g Cyclo-penteno-cyclo-heptanon in 50 cm<sup>3</sup> Äther wurden mit einem 50-proz. Überschuss von Methyl-magnesium-jodid (aus 5 g Magnesium und 35 g Methyl-jodid in 100 cm<sup>3</sup> Äther) unter Rühren und Kühlung tropfenweise versetzt; nach Stehen über Nacht wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, nach Auswaschen fraktioniert. Es wurden so 12 g Kohlenwasserstoffe (XIVa) vom Sdp. 103—106° (10 mm) und  $n_D^{20}$  1,5291 erhalten.

Dehydrierung. Die 12 g wurden kontinuierlich während 6 Stunden über 2 g trägerfreien Nickel-Katalysator geleitet, der in einem Bade von 335° schliesslich bis auf 375° erhitzt wurde; bald nach Beginn trat eine Blaufärbung ein. Im ganzen wurden statt der für 3 Mol. berechneten 6270 cm<sup>3</sup> Wasserstoff 1440 cm<sup>3</sup> entwickelt.

Das dehydrierte Produkt wurde durch Destillation vom verharzten Rückstande befreit und der blaue Anteil aus dem Destillat (5,7 g) in der bei den natürlichen Azulenen angegebenen Weise isoliert. Es wurden 0,6 g (= 5%) Azulen erhalten, wovon die Hälfte für das Pikrat, die andere für das Trinitrobenzolat verwendet wurde.

Derivate. Das Pikrat war in Alkohol ziemlich löslich und wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren in Form von schwarzen Nadeln vom Smp. 144° erhalten.

3,830 mg Subst.	gaben 7,755 mg CO <sub>2</sub> und 1,260 mg H <sub>2</sub> O
3,945 mg Subst.	gaben 0,4087 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 727,5 mm)
C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 54,97 H 3,53 N 11,31%
	Gef. „ 55,22 „ 3,68 „ 11,55%

<sup>1)</sup> Loc. cit.

Das Trinitrobenzolat hatte das gleiche äusserliche Aussehen und besass den Smp. 177,5—178°.

3,940 mg Subst. gaben 8,330 mg CO<sub>2</sub> und 1,275 mg H<sub>2</sub>O  
 3,830 mg Subst. gaben 0,4126 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)  
 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,44 H 3,69 N 11,84%  
 Gef. „ 57,66 „ 3,62 „ 11,95%

4-Äthyl-azulen (XVb).

Äthyl-cyclo-penteno-cyclo-hepten. 40 g Cyclo-penteno-cyclo-heptanon wurden wie oben mit einer aus 10 g Magnesium und 60 g Äthylbromid dargestellten *Grignard*-Lösung umgesetzt. Es resultierten 25,6 g einer hellgelben Kohlenwasserstoff-Fraktion (XIVb) vom Sdp. 109—111° (10 mm) und n<sub>D</sub><sup>20°</sup> 1,5252.

3,510 mg Subst. gaben 11,375 mg CO<sub>2</sub> und 3,570 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 88,81 H 11,19%  
 Gef. „ 88,38 „ 11,43%

Dehydrierung mit Schwefel. 12,8 g der Kohlenwasserstoff-Fraktion wurden mit 7,5 g Schwefel in einem 100 cm<sup>3</sup>-Kolben mit Aufsatz in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei einem Vakuum von ungefähr 120 mm erwärmt. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff begann bei 175° Ölbad-Temp.; das Gemisch wurde 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen, dann in 1½ Stunden bis auf 210° erhitzt, schliesslich ohne Kolonne direkt abdestilliert. Der grösste Teil des Produkts (11 g) war ein dickes, schwefelhaltiges Harz; das Destillat betrug 3 g. Durch mehrmaliges Ausschütteln der petrolätherischen Lösung mit Phosphorsäure liessen sich 0,9 g (= 7%) Roh-Azulen isolieren.

Derivate. Die 0,9 g Azulen ergaben nur 0,35 g Pikrat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol schwarze Nadeln vom Smp. 128,5° bildete.

4,110 mg Subst. gaben 8,465 mg CO<sub>2</sub> und 1,455 mg H<sub>2</sub>O  
 3,230 mg Subst. gaben 0,3190 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (11°, 696 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 56,08 H 3,93 N 10,91%  
 Gef. „ 56,17 „ 3,96 „ 10,87%

Ein Styphnat liess sich nur schwierig und in geringer Ausbeute erhalten; es besass den Smp. 123°, war aber nach der Analyse unrein und wurde nicht weiter untersucht.

Das Trinitrobenzolat wurde in der üblichen Weise hergestellt: Smp. 147,5°.

3,825 mg Subst. gaben 8,215 mg CO<sub>2</sub> und 1,445 mg H<sub>2</sub>O  
 4,105 mg Subst. gaben 0,4145 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 736 mm)  
 C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 58,51 H 4,10 N 11,39%  
 Gef. „ 58,57 „ 4,23 „ 11,47%

Katalytische Dehydrierung. 12,8 g der Kohlenwasserstoff-Fraktion  $C_{12}H_{18}$  (XIVb) wurden 7 Stunden lang bei  $340\text{--}400^\circ$  über 2 g Nickel-Katalysator geleitet; es wurden  $1885\text{ cm}^3$   $H_2$  (ber.  $5220\text{ cm}^3$ ) entwickelt. Das durch Destillation im Vakuum vom Rückstand befreite Produkt (5,2 g) lieferte 0,4 g (= 3,1%) Azulen.

Mit Pikrinsäure gab die eine Hälfte 0,1 g Pikrat, das mit dem durch Schwefel erhaltenen Pikrat identisch war. Ebenso schmolz das in einer Ausbeute von 0,2 g erhaltene Trinitrobenzolat schon in rohem Zustande bei  $147,5^\circ$  und gab mit dem früher erhaltenen keine Depression. Anzeichen für die Entstehung isomerer Azulene waren also nicht vorhanden.

#### 4-Phenyl-azulen (XVc).

Phenyl-cyclo-pentano-cyclo-hepten. Zur Verwendung gelangte hier das durch katalytische Hydrierung des ungesättigten Ketons erhaltene Cyclo-pentano-cyclo-heptanon.

Aus 20 g des gesättigten Ketons, 6,4 g Magnesium und 45 g Brombenzol (100-proz. Überschuss) wurden nach einem teilweise festen Vorlauf (Diphenyl) 20 g einer Fraktion vom Sdp.  $160\text{--}190^\circ$  (10 mm) erhalten, die aus einem Gemisch des zu erwartenden Carbinols mit dem entsprechenden einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff bestand.

Dehydrierung. Das Gemisch wurde mit 9 g Schwefel in der üblichen Weise ( $170\text{--}240^\circ$ , 100 mm)  $\frac{3}{4}$  Stunden lang dehydriert: 5,8 g Destillat, 14,4 g Rückstand. Das Destillat wurde sodann in Petroläther gelöst, durch eine Aluminiumoxyd-Säule (*Brockmann*) filtriert und mit Petroläther nachgewaschen, wobei braune Verunreinigungen zurückgehalten wurden; das erste Filtrat war rein violettblau, die folgenden schmutzig violett und grün. Wiederholung der Adsorption lieferte ein rein blaues Filtrat, aus dem 4,2 g Öl erhalten wurden; durch Behandlung mit Phosphorsäure liess es sich in 3,1 g fast farblose Kohlenwasserstoffe und 1 g Azulen (= 5%) zerlegen.

Aus den Nicht-azulenen schieden sich hellgrüne Krystalle aus. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz das Produkt bei  $210$  bis  $211^\circ$ ; Kaliumpermanganat wurde beim Kochen entfärbt.

4,170 mg Subst. gaben 14,275 mg  $CO_2$  und 2,215 mg  $H_2O$

$C_{16}H_{12}$  Ber. C 94,07 H 5,93%

Gef. „ 93,36 „ 5,94%

Es liegt hier also anscheinend ein Produkt der gleichen prozentualen Zusammensetzung wie das Phenyl-naphtazulen vor; es wurde nicht näher untersucht.

Derivate. Aus der Azulen-Portion wurde in geringer Menge ein in Alkohol ziemlich lösliches Pikrat erhalten, das schwarze Nadeln vom Smp. 80—81° bildete.

4,195 mg Subst. gaben 9,410 mg CO<sub>2</sub> und 1,410 mg H<sub>2</sub>O  
 3,685 mg Subst. gaben 0,3077 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 730 mm)  
 $C_{22}H_{15}O_7N_3$  Ber. C 60,95 H 3,49 N 9,70%  
 Gef. „ 61,18 „ 3,76 „ 9,31%

Durch Zersetzen der Mutterlaugen des Pikrats liess sich das Azulen regenerieren; es wurde in das Trinitrobenzolat übergeführt, das im Gegensatz zum Pikrat in Alkohol schwerer löslich war: schwarze Nadeln vom Smp. 86—87°.

4,000 mg Subst. gaben 9,305 mg CO<sub>2</sub> und 1,275 mg H<sub>2</sub>O  
 4,250 mg Subst. gaben 0,3832 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 732 mm)  
 $C_{22}H_{15}O_6N_3$  Ber. C 63,29 H 3,62 N 10,08%  
 Gef. „ 63,44 „ 3,57 „ 10,12%

#### Zusammenfassung.

1. Bei der Dehydrierung der Sesquiterpen-Fractionen von 6 verschiedenen Ölen wurde Guajazulen erhalten; „Eucazulen“ aus Eucalyptusöl und „Gurjunazulen“ aus Gurjunbalsamöl sind gleichfalls mit Guajazulen identisch. Anscheinend gehören die meisten Sesquiterpen-Verbindungen, aus denen durch Dehydrierung ein Azulen erhalten worden ist, dem Guajazulen-Typus an.

2. Aus Vetiveröl wurde ein neues Azulen erhalten, dem der Name Vetivazulen beigelegt wird.

3. Die Azulene und die ihnen zugrunde liegenden Sesquiterpen-Verbindungen besitzen das Skelett des Cyclo-pentano-cyclo-heptans, das bisher bei Naturprodukten nicht angetroffen worden ist.

4. Die Formel des Vetivazulens wird durch XVII wiedergegeben; aus Analogiegründen ist für Guajazulen die Formel XVIII wahrscheinlich. Diese Formeln leiten sich wie der Cadinen- und Eudesmol-Typus von einer regelmässigen Drei-isopren-kette ab.

5. Es wurden 3 synthetische Azulene (XV) dargestellt, die sich in Farbe und übrigen Eigenschaften von den natürlichen Azulen nicht unterscheiden; der Grundkörper (XVI) wurde bisher nur in Lösung erhalten.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*