

Le glycogène, qu'on ne peut pas obtenir cristallisé du tout, est encore plus ramifié. L'amylose, par contre, non ramifié, a la plus grande tendance à la cristallisation; voilà pourquoi il ne se laisse pas transformer par dégradation en amidon soluble¹⁾: les amidons dits solubles sont constitués par de l'amylopectine, ramifiée, dégradée; par suite de leur structure irrégulière, ils ont moins de tendance à cristalliser et sont plus facilement solubles.

Laboratoires de Chimie inorganique et organique de
l'Université de Genève.

110. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(44. Mitteilung)²⁾.

Über das Kohlenstoff-Gerüst des Guajols und des Guaj-azulens

von Pl. A. Plattner und L. Lemay.

(1. VII. 40.)

Seit einiger Zeit wurde die zeitweilig unterbrochene Untersuchung³⁾ des Sesquiterpenalkohols Guajol $C_{15}H_{26}O$ in unserem Laboratorium wieder aufgenommen. Inzwischen ist die allgemeine Konstitution der Azulene bekannt geworden⁴⁾, und für das aus Guajol entstehende Guaj-azulen wurde eine wahrscheinliche Konstitutionsformel zur Diskussion gestellt⁵⁾. Eine Sicherstellung dieser Erkenntnisse durch die Untersuchung des leicht zugänglichen Guajols ist von Interesse, da sowohl Guaj-azulen selbst, als auch bei der Dehydrierung Guaj-azulen liefernde Sesquiterpen-Verbindungen in den ätherischen Ölen sehr weit verbreitet sind. An charakterisierten Verbindungen letzterer Art sind ausser Guajol vor allem zu nennen: Ledol, Kessylalkohol, die Gurjunene und die Aromadendrene.

Der oxydative Abbau des Guajols hat zwar eine Reihe wohldefinierter Derivate⁶⁾ ergeben, jedoch war eine sichere Deutung der Oxydationsvorgänge nicht möglich. *Ruzicka* und *Haagen-Smit*³⁾ haben deshalb schon früher Dihydro-guajol hergestellt, dessen Abbau einfachere und klarere Verhältnisse zeigen müsste. Während *Semmler* und *Risse*⁷⁾ bei der Hydrierung des Guajols mit Platin in Eisessig

¹⁾ *M. Samec*, Koll. Beihefte **46**, 134 (1937).

²⁾ **43. Mitt. Helv.** **22**, 716 (1939).

³⁾ *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1122 (1931).

⁴⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **19**, 858 (1936).

⁵⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **19**, 867 (1936).

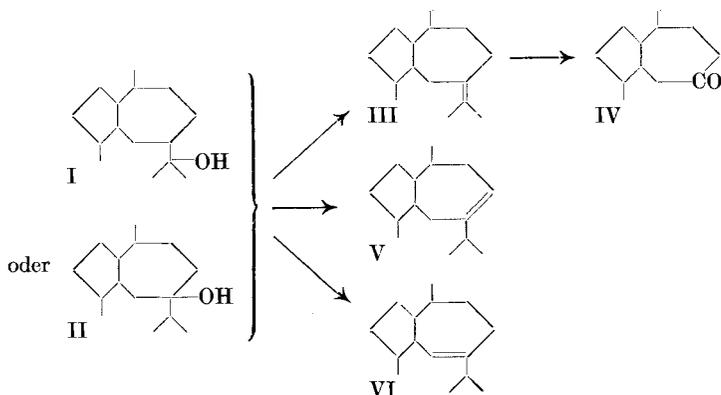
⁶⁾ *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, *Helv.* **14**, 1122 (1931); *Trikojus* und *White*, *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **68**, 177 (1935).

⁷⁾ *B.* **46**, 2305 (1913).

unter Eliminierung der Hydroxylgruppe Tetrahydro-guajen erhielten, konnten *Ruzicka* und *Haagen-Smit* damals mit Platinoxid (*Adams*) in Cyclohexan zu einem Dihydro-guajol vom Smp. 79—80° gelangen. An diesem Punkte setzten unsere neueren Untersuchungen wieder ein. Vorerst war es notwendig, die Hydrierung des Guajols einem neuen Studium zu unterziehen, da das langwierige und mit schlechten Ausbeuten verlaufende Verfahren mit Platindioxyd in Cyclohexan sich zur Herstellung der nötigen Mengen Dihydro-guajol nicht eignet. Alle Versuche, bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck mit vorreduziertem Platindioxyd eine vollständige Hydrierung des Guajols zu erzielen, schlugen fehl. Auch mit sorgfältigst gereinigtem Guajol wurde unter diesen Bedingungen in Cyclohexan, Feinsprit, Essigester, mit oder ohne Zusatz von Eisessig, ja sogar in Eisessig-Lösung selbst nur maximal 30 % der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Eine Beobachtung, dass in Cyclohexan bei Verzicht auf die Vorreduktion des Platinoxids eine Wasserstoff-Aufnahme von etwa 85 % der berechneten Menge erhalten werden konnte, wurde nicht weiter verfolgt, da es inzwischen gelungen war, mit *Raney-Nickel* bei 100 Atm. Druck und 100° eine rasche und vollständige Hydrierung des Guajols zu erzielen. Das rohe, destillierte Dihydro-guajol zeigte noch eine sehr schwache Gelb-Färbung mit Tetranitro-methan, schmolz bei ca. 50—60° und besass eine Drehung $[\alpha]_D = -10^\circ$. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton konnten Schmelzpunkt und Drehung auf die konstanten Werte 78—79° und $[\alpha]_D = -54^\circ$ gebracht werden. Dieses Dihydro-guajol ist identisch mit dem von *Ruzicka* und *Haagen-Smit* beschriebenen Präparat. Durch systematisches Umkrystallisieren des rohen Hydrierungsproduktes können ungefähr 50—60 % des bei 79° schmelzenden Produktes abgeschieden werden. Aus den Mutterlaugen dieser Krystallisationen erhält man ein einheitlich destillierendes dickes Öl mit $[\alpha]_D$ etwa + 40°. Zur Prüfung der Frage, ob in diesem Öle ein relativ einheitliches, isomeres Dihydro-guajol vorliege, wurde eine Probe des Produktes mit Dinitro-benzoylchlorid verestert. Aus den krystallisierten Dinitro-benzoaten konnten durch Umkrystallisieren vorerst ca. 10 % eines Derivates vom Smp. 150° und $[\alpha]_D = -14^\circ$ abgeschieden werden, das mit dem vergleichsweise hergestellten Dinitro-benzoat des Dihydro-guajols vom Smp. 79° identisch war. Aus den Mutterlaugen erhielt man Anteile, die sich sowohl in der Krystallform als auch im Schmelzpunkt unterschieden und untereinander gemischt Schmelzpunkterniedrigungen ergaben. Das ebenfalls hergestellte Dinitro-benzoat vom Smp. 137,5° des Guajols konnte in dem Gemisch nicht nachgewiesen werden. Die eingehendere Untersuchung dieser Fraktionen wurde vorläufig zurückgestellt. Man könnte aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass bei der Hydrierung des Guajols mehr als zwei Isomere entstehen. Die

Doppelbindung müsste demnach zwischen zwei vollständig substituierten Kohlenstoff-Atomen sitzen, eine Annahme, die auch durch die schwierige Hydrierbarkeit gestützt wird.

Die Wasserabspaltung aus Dihydro-guajol führt zu Dihydro-guajen, bei dessen Ozonisierung neben anderen Produkten auch Aceton und ein cyclisches Keton der Formel $C_{12}H_{20}O$ entstehen. Auf Grund der zur Diskussion gestellten Formel des Guaj-azulens¹⁾ kann dieser Vorgang z. B. nach I oder II \rightarrow III \rightarrow IV formuliert werden:



Geht man von dem sterisch einheitlichen Dihydro-guajol $[\alpha]_D - 54^\circ$ aus, so kann man das Keton III in der Form eines einheitlichen Semicarbazons vom Smp. 206° und $[\alpha]_D - 81,4^\circ$ erhalten. Aus dem rechtsdrehenden Dihydro-guajol-Gemisch erhielten wir jedoch Semicarbazone, deren Schmelzpunkte durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht über ca. 200° zu bringen waren und deren Drehungen je nach der Drehung des Ausgangsmaterials schwankten, im allgemeinen jedoch etwa $+10^\circ$ bis $+30^\circ$ betragen. Solche Semicarbazone zeigten bei der Analyse die gleiche Summenformel $C_{13}H_{23}ON_3$ und gaben keine Schmelzpunktserniedrigungen in Mischung mit dem linksdrehenden Isomeren.

Die höher siedenden neutralen Anteile der Ozonisationsprodukte blieben flüssig und entsprechen der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$ (Fraktion vom Sdp. 136° , 3 mm) und $C_{15}H_{26}O_3$ (Fraktion vom Sdp. 169° , 3 mm). Die tiefer siedende dieser Fraktionen dürfte ein Gemisch der nach den Formeln V und VI isomerer Dihydro-guajene zu erwartenden Keto-aldehyde sein. Krystallisierte Semicarbazone waren daraus nicht zu gewinnen. Die höhersiedende Fraktion verbrauchte wesentliche Mengen Alkali und könnte aus Keto-aldehydperoxyden und den durch Umlagerung daraus entstandenen Keto-säuren bestehen.

¹⁾ Helv. **19**, 867 (1936).

In geringen Mengen wurde aus beiden Fraktionen ein in Petroläther schwer lösliches Produkt vom Smp. 168,5—169,5° ausgeschieden, das der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$ entspricht, aber nicht näher untersucht werden konnte.

Wie schon oft an ähnlichen Beispielen beobachtet wurde, führt also die Wasserabspaltung aus Dihydro-guajol keineswegs zu einem Kohlenwasserstoff mit einheitlicher Lage der Doppelbindung. Die Ausbeuten an dem uns in erster Linie interessierenden Keton $C_{12}H_{20}O$ waren denn auch in unseren ersten Versuchen recht gering. Wir haben deshalb die verschiedensten Wasserabspaltungsmethoden einer Prüfung unterzogen, indem die Dihydro-guajene im wesentlichen nach den Angaben von *Doeuvre*¹⁾ ozonisiert und durch Titration des entstandenen Acetons auf Isopropyliden-Form geprüft wurden. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle I zusammengestellt:

H ₂ O-Abspaltung mit	% Isopropyliden-Form
Essigsäure-anhydrid	10%
Aluminiumoxyd	8—12%
Thermische Spaltung des Benzoates .	6%
Kaliumbisulfat	25—40%

Das Kaliumbisulfat erwies sich als den anderen Wasserabspaltungsmitteln weitaus überlegen. Bei der präparativen Darstellung erhielten wir ca. die Hälfte der aus obigen Zahlen berechneten Menge an Keton $C_{12}H_{20}O$ in Form der reinen Semicarbazone.

Ähnliche Erfahrungen wurden schon früher, z. B. bei der Wasserabspaltung aus Dihydro-eudesmol und Tetrahydro-elemol, gemacht. Stets entstanden Gemische mit teils cyclischer, teils extracyclischer Lage der Doppelbindung, und die Ausbeute an den Ketonen mit 12 C-Atomen war meist recht gering. Neuerdings haben wir nun in der direkten Oxydation dieser gesättigten Alkohole mit Chromsäure eine Methode gefunden, die es erlaubt, die C_{12} -Ketone in einfacherer Weise und mit erheblich besseren Ausbeuten herzustellen, so dass diese nun für einen weiteren systematischen Abbau zur Verfügung stehen. Darüber soll später berichtet werden.

Da die Hydroxylgruppe des Guajols bestimmt tertiärer Natur ist, so fallen auf Grund der Isolierung des Ketons $C_{12}H_{20}O$ IV nur mehr die Stellungen nach Formel I und II für das Hydroxyl in Betracht. Einzig auf Grund der Ergebnisse der Wasserabspaltung kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten kaum entschieden werden. Das Verhalten bei der Benzoylierung veranlasste *Ruzicka* und *van Veen* früher, für Elemol die Lage der Hydroxylgruppe in der

¹⁾ Bl. [4] 45, 140 (1929).

Seitenkette vorzuziehen¹⁾. Die gleiche Überlegung führt auch beim Guajol zur Bevorzugung der Formel I. Einen sicheren Entscheid erlaubt jedoch wohl nur die Resynthese, wie sie im Falle des Dihydro-eudesmols²⁾ durchgeführt werden konnte.

Dem beschriebenen Keton $C_{12}H_{20}O$ musste auf Grund unserer Anschauungen die Konstitution eines 2,6-Dimethyl-bicyclo-[0,3,5]-decanons zukommen. Durch Hydrierung liess sich daraus ein Alkohol $C_{12}H_{22}O$ gewinnen, der durch Wasserabspaltung und Dehydrierung in ein Azulen $C_{12}H_{12}$ übergeführt werden konnte. Ein eingehender Vergleich des so erhaltenen Azulens mit synthetischem 1,4-Dimethyl-azulen³⁾ erwies deren Identität. Ausser den Trinitro-benzolaten Smp. 177–178⁰ und den Pikraten Smp. 142–143⁰ haben wir auch die Absorptionsspektren im Sichtbaren³⁾ und im Ultravioletten (Fig. 1) zum Vergleich herangezogen und innerhalb der Fehlergrenzen unserer Methodik identisch befunden.

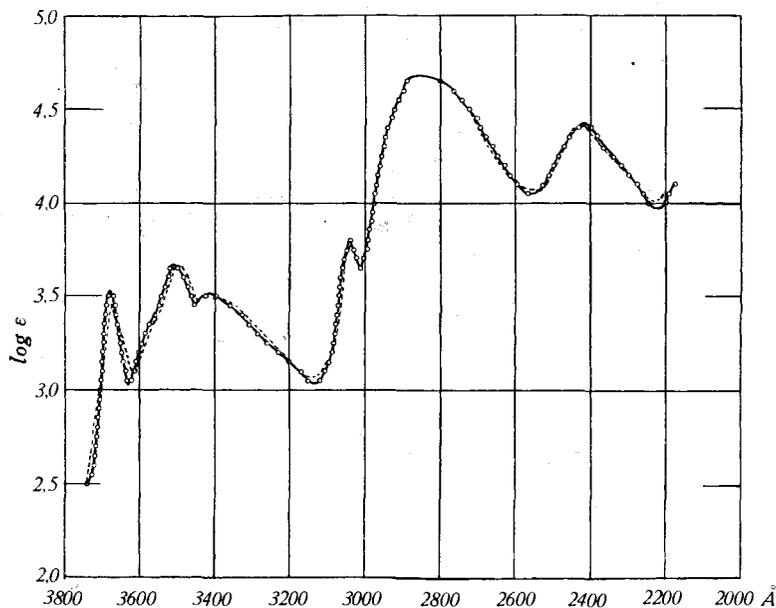


Fig. 1.

○-○-○-○- Azulen $C_{12}H_{12}$ (Abbau von Dihydro-guajol).

----- 1,4-Dimethyl-azulen (synthetisch).

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{J^0}{J}; \quad c = \text{molare Konzentration}; \quad d = \text{Schichtdicke in cm.}$$

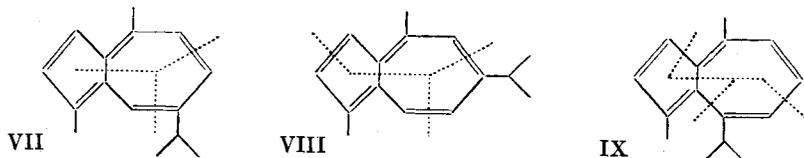
Durch dieses Ergebnis wird die Formel VII des Guaj-azulens sehr weitgehend gestützt. Unsicher bleibt vorläufig noch die Stellung

¹⁾ A. 476, 75 (1929).

²⁾ Ruzicka, Wind und Koolhaas, Helv. 14, 1146 (1931).

³⁾ Helv. 23, 907 (1940).

der Isopropylgruppe. Auf Grund der Isoprenregel kommen ausser VII noch die Formeln VIII und IX mit unregelmässiger Isopren-Kette in Betracht. Die grösste Wahrscheinlichkeit besitzt jedoch die Formel VII, welche als einzige mit den Dehydrierungsergebnissen an umgelagertem Guajol¹⁾ vereinbar ist.



Experimenteller Teil²⁾.

Guajol.

Das von uns verwendete Guajol wurde aus Guajakholzöl der Firma *Schimmel & Co.* durch Umkrystallisieren aus Aceton unter Kühlung auf ca. -10° gewonnen. Aus 1 kg Öl konnten leicht etwa 200 g reines Guajol hergestellt werden. Das restliche Öl erstarrt nach längerem Stehen wieder und enthält noch erhebliche Mengen Guajol, deren Gewinnung jedoch schwieriger ist.

Dinitro-benzoat. Dieses Derivat wurde hergestellt aus reinem Guajol und Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin-Lösung. Nach 24 Stunden Stehen wurde wie üblich aufgearbeitet. Smp. $137-137,5^{\circ}$.

3,763 mg Subst. gaben 8,772 mg CO_2 und 2,270 mg H_2O

4,288 mg Subst. gaben $0,258 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° , 720 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$	Ber. C 63,44	H 6,78	N 6,72%
	Gef. „ 63,62	„ 6,75	„ 6,57%

Dihydro-guajol.

Wir verzichten auf die Wiedergabe der im theoretischen Teil erwähnten Hydrierungsversuche mit Platindioxyd (*Adams*), die nicht zu einer genügenden Wasserstoffaufnahme führten.

Die Hydrierung mit *Raney-Nickel* wurde in einem Schüttel-Autoklaven bei ca. 100° und einem Anfangsdruck von 100 Atm. durchgeführt. Bei Ansätzen von 72 g Nickel und ca. 600 g Feinsprit auf 200 g Guajol waren die Hydrierungen jeweils in 20 bis 60 Stunden beendet. Die Hydrierung wurde abgebrochen, sobald eine filtrierte und eingedampfte Probe mit Brom nicht mehr reagierte und mit Tetranitro-methan nur mehr eine sehr schwache Gelbfärbung gab. Nach Abnutschen des Katalysators und Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurden ungefähr 180 g einer Fraktion vom Siedepunkt $148-150^{\circ}$ (11 mm) erhalten, die rasch erstarrte. Das Rohprodukt zeigte in

¹⁾ Helv. **19**, 865 (1936).

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Alkohol eine spezifische Drehung von etwa -10° und schmolz zwischen 50 und 60° . Das Dihydro-guajol wurde zuerst aus der doppelten, dann noch zweimal aus der fünffachen Menge Aceton bei -10° umkrystallisiert. Man erhielt so ca. 40% an linksdrehendem Dihydro-guajol mit einer Drehung von über -50° und einem Smp. von $76-77^{\circ}$, das für präparative Zwecke genügend rein ist. Zur Analyse wurde weiter aus Aceton umkrystallisiert, wobei das Produkt den konstanten Smp. von $78-79^{\circ}$ erreichte. Auch zusätzliche Sublimation im Vakuum gab ein Produkt des gleichen Schmelzpunktes. $[\alpha]_D = -54^{\circ}$ ($5,4\%$ in Aceton).

3,704 mg Subst. gaben 10,895 mg CO_2 und 4,131 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ Ber. C 80,29 H 12,58%

Gef. „ 80,27 „ 12,48%

Dinitro-benzoat. Das Derivat wurde so dargestellt, wie oben für Guajol beschrieben ist. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolz es konstant bei 150° ; $[\alpha]_D = -14,2^{\circ}$. Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

3,743; 3,680 mg Subst. gaben 8,695; 8,560 mg CO_2 und 2,406; 2,356 mg H_2O

4,321 mg Subst. gaben $0,263 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 723 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$ Ber. C 63,14 H 7,23 N 6,69%

Gef. „ 63,39; 63,48 „ 7,19; 7,16 „ 6,84%

Rechtsdrehende Dihydro-guajolé. Durch systematisches Umkrystallisieren aus Aceton konnte aus dem rohen Dihydro-guajol im ganzen etwa 60% des Isomeren vom Smp. 79° abgeschieden werden. Die verbleibenden öligen Anteile zeigten den unveränderten Siedepunkt des Dihydro-guajols und besaßen eine Drehung von etwa $[\alpha]_D = +40^{\circ}$.

Dinitro-benzoate. 2 g dieser öligen Fraktion wurden mit Dinitro-benzoyl-chlorid in Pyridin verestert. Durch Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Aceton konnten vorerst noch kleine Mengen des bei 150° schmelzenden Dinitro-benzoats (Dihydro-guajol Smp. 79°) abgeschieden werden. Aus den Mutterlaugen wurden zwei annähernd konstant schmelzende Produkte, einerseits Nadeln vom Smp. 135° , andererseits derbe Krystalle vom Smp. 144° , herausgearbeitet. Beide gaben unter sich und im Gemisch mit den Dinitro-benzoaten des Guajols, resp. Dihydro-guajols Smp. 79° , Schmelzpunktserniedrigungen.

Dihydro-guajene.

a) 2 g Dihydro-guajol Smp. 79° und 10 cm^3 Essigsäure-anhydrid wurden 6 Stunden bei 150° Badtemperatur gekocht. Aufgearbeitet wurde durch Destillation. Das Reaktionsprodukt sott bei $123-124^{\circ}$ (11 mm); $[\alpha]_D = -43,8^{\circ}$ (Alkohol).

b) 5 g Dihydro-guajol Smp. 79° und 10 g Aluminiumoxyd wurden 3 Stunden im Bombenrohr auf 255° erhitzt. Das Reaktionsprodukt

wurde mit Äther extrahiert und destilliert. Sdp. 124° (11 mm); $[\alpha]_D = -59^\circ$ (Alkohol).

4,154; 4,357 mg Subst. gaben 13,328; 13,949 mg CO₂ und 4,613; 4,873 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₆	Ber. C 87,30	H 12,70%
	Gef. „ 87,56; 87,37	„ 12,43; 12,52%

c) 5 g Dihydro-guajol Smp. 79° wurden mit Benzoylchlorid in Pyridin verestert. Das Reaktionsprodukt ist ein Öl, das auch durch Tiefkühlung nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bei der Destillation in schwachem Vakuum zerfiel es in Benzoesäure und Dihydro-guajen, das nach dem Auswaschen mit Bicarbonat und Destillation eine Drehung von $[\alpha]_D = -57^\circ$ aufwies.

d) 5 g Dihydro-guajol Smp. 79° und 3 g gepulvertes Kaliumbisulfat werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150—160° erhitzt und dann im Vakuum von 11 mm abdestilliert. Das so erhaltene Produkt scheint einige Grade höher zu siedeln als die andern Dihydro-guajene und gibt bei der Ozonisierung die höchsten Ausbeuten an Aceton.

Sdp. (13 mm) 128—131°; $n_D^{20} = 1,4904$; $d_4^{20} = 0,9060$; $[\alpha]_D = -42,3^\circ$ (3,08% in Alkohol)

3,052 mg Subst. gaben 9,76 mg CO₂ und 3,46 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₆	Ber. C 87,30	H 12,70%
	Gef. „ 87,27	„ 12,69%

Bestimmung der Isopropyliden-Form.

Je 1 g Dihydro-guajen wurde nach den Angaben von *Dæuvre*¹⁾ ozonisiert. Zur Befreiung des Acetons von aldehydischen Beimengungen lehnten wir uns an die Vorschrift von *Kuhn* und *Roth*²⁾ an. Die daraus resultierende, essigsäurehaltige Aceton-Lösung wurde nach der Neutralisation erneut destilliert und im Destillat das Aceton nach Zusatz von Hydroxylamin-chlorhydrat mit 0,5-n. NaOH auf Bromphenolblau titriert. Ausbeute im Kontrollversuch mit Aceton: 92 und 96%.

Ozonisierung des Dihydro-guajens.

Ein Gemisch von 20 g Dihydro-guajen und 40 cm³ Eisessig wurde unter Kühlung ozonisiert. Nach kurzer Zeit geht das Dihydro-guajen vollständig in Lösung. Sobald keine Entfärbung von Brom mehr eintrat, wurde die Einleitung von Ozon unterbrochen. In einer vorgelegten Waschflasche mit Wasser war reichlich Aceton und Formaldehyd nachzuweisen. Die Lösung wurde nun mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und in Portionen mit Zinkstaub versetzt. Die bald einsetzende Erwärmung wird durch Rühren, äussere Kühlung und verlangsamte Zugabe von Zinkstaub gemässigt, sodass die Temperatur des Gemisches nicht über 50—70° ansteigt. Nach Zugabe von etwa 20 g Zinkstaub lässt man abkühlen und nutsch das überschüssige Zink ab. Das Filtrat wurde in Wasser und Äther aufgenommen, von Zinksalzen freigewaschen und die ätherische Lösung darauf in saure (2 g) und neutrale Anteile (18 g) zerlegt.

¹⁾ Bl. [4] 45, 140 (1929); *Grignard* und *Dæuvre*, Bl. [4], 45, 809 (1929).

²⁾ B. 65, 1291 (1932).

Die neutralen Anteile gaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

1. 100—120° (3 mm) 5,0 g
2. 120—150° (3 mm) 3,6 g
3. 150—180° (3 mm) 4,4 g

Keton $C_{12}H_{20}O$. Die erste Fraktion gibt in guter Ausbeute krystallisierende Semicarbazone. Schmelzpunkte und Drehung derselben sind abhängig von der Drehung des verwendeten Dihydro-guajols, die Bruttoformel jedoch ist in allen Fällen $C_{13}H_{23}ON_3$.

a) Ausgehend von Dihydro-guajol $[\alpha]_D = -54^\circ$ erhält man ein Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3$, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol rasch die konstante Drehung $[\alpha]_D = -81,4^\circ$ erreicht. Smp. 205 bis 206°.

b) Aus einem flüssigen Dihydro-guajol-Gemisch $[\alpha]_D = +17^\circ$ wurde bei analoger Behandlung ein Semicarbazon erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 196—197° zeigte und eine Drehung von $+17,5^\circ$ aufwies. Das Gemisch mit dem unter a) angeführten Semicarbazon ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

c) Analog wurde direkt aus rohem Dihydro-guajol ein Semicarbazon-Gemisch vom Smp. 199—200° und $[\alpha]_D = +46^\circ$ erhalten.

- | | |
|----|---|
| a) | 3,834 mg Subst. gaben 9,230 mg CO_2 und 3,313 mg H_2O |
| b) | 4,090 mg Subst. gaben 9,875 mg CO_2 und 3,579 mg H_2O |
| c) | 3,890 mg Subst. gaben 9,40 mg CO_2 und 3,36 mg H_2O |
| a) | 2,615 mg Subst. gaben 0,413 cm^3 N_2 (10°, 713 mm) |
| b) | 2,614 mg Subst. gaben 0,417 cm^3 N_2 (20°, 720 mm) |
| c) | 3,700 mg Subst. gaben 0,588 cm^3 N_2 (19,5°, 730 mm) |

$C_{13}H_{23}ON_3$	Ber. C 65,78	H 9,77	N 17,71%
Prod. a)	Gef. „ 65,70	„ 9,67	„ 17,87%
„ b)	„ „ 65,89	„ 9,79	„ 17,61%
„ c)	„ „ 65,94	„ 9,66	„ 17,65%

Höher siedende neutrale Anteile. Die zwischen 120—150° (3 mm), resp. 150—180° (3 mm), siedenden neutralen Ozonisationsprodukte wurden sorgfältig fraktioniert. Die dabei erhaltene Fraktion vom Siedepunkt 130—136° (3 mm) zeigt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$.

3,515 mg Subst. gaben 9,770 mg CO_2 und 3,515 mg H_2O		
$C_{15}H_{26}O_2$	Ber. C 75,56	H 11,00%
	Gef. „ 75,85	„ 11,20%

Es dürfte sich im wesentlichen um ein Gemisch der erwarteten Keto-aldehyde handeln.

Eine Fraktion vom Sdp. 169° (3 mm) gibt auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_3$ stimmende Analysenwerte.

5,340 mg Subst. gaben 13,930 mg CO_2 und 4,900 mg H_2O		
$C_{15}H_{26}O_3$	Ber. C 70,82	H 10,30%
	Gef. „ 71,15	„ 10,27%

Die Fraktion gab starke Peroxyd-Reaktionen und verbrauchte beim Stehen mit Alkali beträchtliche Mengen desselben unter Bildung saurer Anteile.

Bei längerem Stehen schieden sich aus den öligen neutralen Ozonisationsprodukten geringe Mengen eines krystallisierten Produktes aus, das vom öligen Anteil infolge seiner Unlöslichkeit in Petroläther abgetrennt werden konnte und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168,5—169,5° schmolz. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

3,940 mg Subst. gaben	10,945 mg CO ₂	und	3,845 mg H ₂ O
	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	Ber. C	75,56 H 11,00%
		Gef. „	75,81 „ 10,92%

2, 6-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanon.

6 g des Semicarbazons Smp. 206° [α]_D = — 81° wurden mit 6 g Oxalsäure und 50 cm³ Wasser 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat in Äther aufgenommen. Das Keton, 3,67 g, sott einheitlich bei 130—131° (11 mm).

[α] _D = — 107,4°	(c = 3,1% Alkohol);	n _D ²⁰ = 1,4878;	d ₄ ²⁰ = 0,969
MR _D	C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. 53,32	Gef. 53,58
3,930 mg Subst. gaben	11,505 mg CO ₂	und	3,951 mg H ₂ O
	C ₁₂ H ₂₀ O	Ber. C	79,94 H 11,18%
		Gef. „	79,89 „ 11,25%

2, 6-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanol.

5 g Keton C₁₂H₂₀O werden mit 5 g *Raney*-Nickel in 50 cm³ Feinsprit bei Zimmertemperatur unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff rasch hydriert. Der entstandene Alkohol sott bei 130—134° (10 mm).

3,428 mg Subst. gaben	9,928 mg CO ₂	und	3,676 mg H ₂ O
	C ₁₂ H ₂₂ O	Ber. C	79,06 H 12,17%
		Gef. „	79,04 „ 12,00%

1, 4-Dimethyl-azulen.

Zur Wasserabspaltung wurden 3,2 g des obigen Alkohols mit 2,06 g Kaliumbisulfat 20 Minuten auf 200° erhitzt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum abdestilliert. Die Hauptfraktion 1,3 g sott bei 97—105° (11 mm). Aus den Nachläufen wurden durch nochmalige Behandlung mit Kaliumbisulfat weitere Mengen des Kohlenwasserstoffs gewonnen.

1,3 g des obigen Kohlenwasserstoffs wurden mit 0,850 g Schwefel 1 Stunde im Ölbad von 230° erhitzt. Nach Beendigung der Entwicklung von Schwefelwasserstoff wurde direkt im *Claisen*-Kolben bei 12 mm destilliert. Das Destillat, 440 mg, wurde mit 580 mg Trinitro-benzol versetzt und mit Alkohol aufgeköcht. Nach dem

Krystallisieren bei -10° wurde das rohe Trinitro-benzolat, 550 mg, chromatographisch zerlegt. Das freie Azulen wurde destilliert und in 2 Teile geteilt, die mit den berechneten Mengen Trinitro-benzol resp. Pikrinsäure in die Additionsverbindungen übergeführt wurden.

Das Trinitro-benzolat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz dann bei $177-178^{\circ}$ und zeigte mit synthetischem¹⁾ Material gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. Ein Teil dieses Trinitro-benzolates wurde erneut zerlegt und diente zur Aufnahme des U.V.-Spektrums (Fig. 1) und der Banden im sichtbaren Spektralbereich¹⁾.

3,693 mg Subst. gaben 7,913 mg CO_2 und 1,332 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$ Ber. C 58,53 H 4,09%

Gef. „ 58,47 „ 4,03%

Das Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $142-143^{\circ}$ und war mit synthetischem¹⁾ Pikrat nach Aussehen und Misch-Schmelzpunkt identisch.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt. Die U.V.-Spektren hat *Frl. Dr. E. Pfanner* in unserem Institute aufgenommen.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

111. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(45. Mitteilung)²⁾.

Synthese des 1,4-Dimethyl-azulens

von *Pl. A. Plattner* und *J. Wyss*.

(29. VI. 40.)

Zum Vergleich mit dem in der vorhergehenden Arbeit²⁾ beschriebenen Azulen $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, das als Abbau-Produkt des Guajols erhalten worden ist, haben wir das 1,4-Dimethyl-azulen II dargestellt. Wie am angegebenen Orte gezeigt wurde, ist das Abbauprodukt mit dem synthetischen 1,4-Dimethyl-azulen vollständig identisch.

Zur Darstellung des neuen Azulens wurde ein Verfahren angewendet, das bereits die Synthese des Vetiv-azulens³⁾ ermöglicht hat. 1,4-Dimethyl-indan (I) wurde mit Diazo-essigester umgesetzt und das entstandene Kondensationsprodukt — nach Verseifung — durch Destillation in Gegenwart von Palladium-Kohle gleichzeitig decarboxyliert und dehydriert. Auch in diesem Falle verlief die Kon-

¹⁾ *Helv.* **23**, 907 (1940).

²⁾ *44. Mitt. Helv.* **23**, 897 (1940).

³⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **22**, 202 (1939).