

Aus den über 160° unter 0,05 mm Druck siedenden Anteilen isolierten wir nach Verseifung und Umkrystallisation aus Petroläther und Methanol etwa 6% der gesättigten Säuren als Palmitinsäure mit Smp. 62,5°, keine Schmelzpunktserniedrigung mit reiner Palmitinsäure, wohl aber mit Stearinsäure.

$C_{16}H_{32}O_2$	Ber. C 74,92	H 12,59%
(256,26)	Gef. „ 74,92	„ 12,73%

Die übrigen gesättigten Anteile waren Gemische von Caprin-, Myristin- und Palmitinsäure.

Physiol.-chem. Institut der Universität Zürich.

64. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

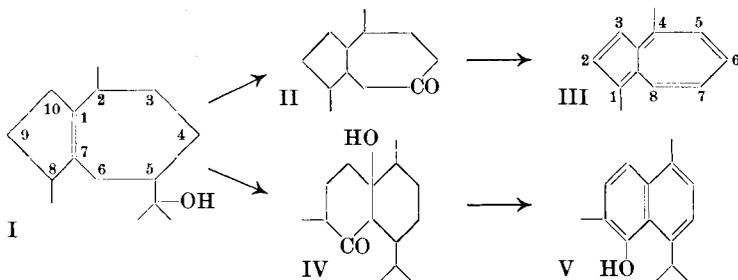
(52. Mitteilung¹⁾).

Abbau des Dihydro-guajols mit Chromsäure. Bereitung des 1,4,7-Trimethyl-azulens

von Pl. A. Plattner und G. Magyar.

(2. IV. 42.)

Die Konstitution des Sesquiterpenalkohols Guajol (I) ist durch Untersuchungen, über die wir in letzter Zeit berichtet haben, weitgehend geklärt worden. Es gelang, Dihydro-guajol in 2,8-Dimethylbicyclo-[0,3,5]-decanon-(5) (II) überzuführen und dieses in 1,4-Dimethyl-azulen (III) zu verwandeln²⁾. Damit war die gegenseitige Lage von zwölf Kohlenstoffatomen des Guajols festgelegt. Später konnte dann aus Guajol (I) selbst durch Aufspaltung der Brückendoppelbindung 1—7 mit Ozon und anschließende intramolekulare Kondensation ein Cadalin-Derivat (IV) und daraus durch Wasserabspaltung und Dehydrierung 5-Oxy-cadalin (V) erhalten werden³⁾.



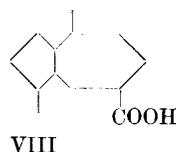
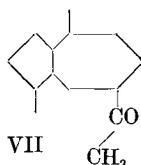
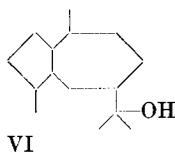
¹⁾ 51. Mitt. Helv. **25**, 85 (1942).

²⁾ Plattner und Lemaý, Helv. **23**, 897 (1940).

³⁾ Plattner und Magyar, Helv. **24**, 191, 1163 (1941).

Damit bleibt, abgesehen von stereochemischen Fragen, nur mehr die Stellung der Hydroxyl-Gruppe im Guajol unsicher. Die eben geschilderten Übergänge können nämlich in gleicher Weise eintreten, wenn diese Gruppe direkt am Bicyclo-decan-Ring in Stellung 5 (vgl. die Numerierung der Formel I) sitzt.

Die Entscheidung zwischen der Stellung des Hydroxyls am Kern oder an der Isopropyl-Gruppe wäre relativ einfach zu treffen, wenn es gelingen würde, beim Abbau des Dihydro-guajols (VI) das 2,8-Dimethyl-5-acetyl-bicyclo-[0,3,5]-decan (VII) oder die entsprechende Monocarbonsäure (VIII) zu erhalten. Zwar könnte die Entstehung gewisser Mengen dieser Derivate nicht ohne weiteres als ein Beweis dafür betrachtet werden, dass das Hydroxyl ursprünglich schon an der Isopropyl-Gruppe (wie in Formel VI) sass. Es wäre aber leicht möglich, aus den Verbindungen VII und VIII durch Behandlung mit Methyl-magnesium-bromid das Dihydro-guajol zu resynthetisieren, wie dies z. B. von *Ruzicka, Wind* und *Koolhaas*¹⁾ beim Dihydro-eudesmol durchgeführt wurde.



Da beim Ozonabbau des Dihydro-guajens die beiden Verbindungen VII und VIII vorläufig nicht aufgefunden werden konnten, haben wir die direkte Oxydation des Dihydro-guajols mit Chromsäure untersucht. In Eisessig bei etwa 70° entsteht dabei als Neutralprodukt in der Hauptsache das Dimethyl-bicyclo-decanon (II), und zwar in so guter Ausbeute und in solcher Reinheit, dass zur Herstellung dieses Abbauproduktes die Oxydation mit Chromsäure der umständlicheren Wasserabspaltung und Ozonisierung bedeutend überlegen ist. Nach einigen Versuchen gelang es ohne weiteres, neben etwas unverändertem Dihydro-guajol in etwa 40—50prozentiger Ausbeute eine Fraktion des C₁₂-Ketons (II) zu erhalten, die für weitere Abbauprobe ohne die langwierige Reinigung über das Semicarbazon verwendet werden konnte. Dieser glatte Verlauf der Oxydation mit Chromsäure ist einigermaßen überraschend, konnte aber auch am Dihydro-eudesmol festgestellt werden, worüber später berichtet werden soll.

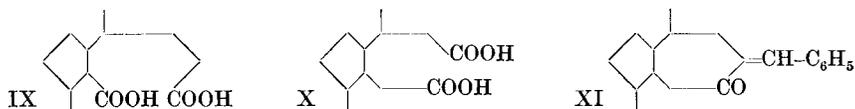
Man könnte natürlich daran denken, das Dihydro-guajol aus dem Keton C₁₂H₂₀O (II) aufzubauen. Besonders einfach würde sich diese Resynthese gestalten, wenn dem Dihydro-guajol die Formel eines 2,8-Dimethyl-5-isopropyl-bicyclo-[0,3,5]-decan-5-ols zukäme.

¹⁾ Helv. 14, 1146 (1931).

Durch Umsetzung des Ketons (II) mit Isopropyl-magnesium-bromid sollte man ein Gemisch von zwei stereoisomeren Alkoholen der genannten Konstitution erhalten. Obwohl uns diese Konstitution des Dihydro-guajols weit weniger wahrscheinlich schien, haben wir einen solchen Versuch seiner Einfachheit wegen durchgeführt. Es gelang jedoch nicht, die gesuchten Alkohole zu fassen, da dieselben offenbar äusserst leicht Wasser abspalten. Als einziges Reaktionsprodukt wurde das entsprechende Dihydro-guajen isoliert. Da allgemein bekannt ist, dass ringständige Hydroxyle meistens leichter abgespalten werden als extracyclische, so kann man im Verlauf dieses Versuches einen weiteren Anhaltspunkt dafür finden, dass das gegen Wasserabspaltung relativ beständige Dihydro-guajol die Konstitution VI besitzt.

Das aus dem Dimethyl-bicyclo-decanon (II) mit Isopropyl-magnesium-bromid gewonnene Dihydro-guajen konnte in gewohnter Ausbeute zu Guaj-azulen dehydriert werden. Damit wird erneut gezeigt, dass die Beziehungen dieses Ketons zu Dihydro-guajol unseren Formulierungen entsprechen.

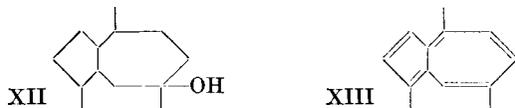
Wir haben auch die sauren Reaktionsprodukte der Oxydation des Dihydro-guajols mit Chromsäure näher untersucht. Die zur Resynthese des Dihydro-guajols verwendbare Mono-carbonsäure VIII liess sich jedoch bisher nicht daraus isolieren. Die Hauptmenge der sauren Anteile bildet eine Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ vom Smp. 186—187°. Offenbar ist diese durch oxydative Aufspaltung des Siebenringes aus dem Keton (II) entstanden; sie besitzt demnach die Formel IX oder X. Man kann die gleiche Säure auch durch weiteren Abbau des Ketons (II) erhalten. Dieses lässt sich nämlich ziemlich leicht in eine krystallisierte Mono-benzal-Verbindung vom Schmelzpunkt 149° überführen, aus welcher durch Ozonisation ebenfalls die Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 187° erhalten wird. Von den beiden der Keto-Gruppe des Dimethyl-bicyclo-decanons (II) benachbarten Methylen-Gruppen dürfte wohl die dem C-Atom 4 entsprechende die reaktionsfähigere sein. Für die Mono-benzal-Verbindung ist demnach die Formel XI und für die Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ die Konstitution X ausserordentlich wahrscheinlich.



Als weitere Herstellungsweise der Dicarbonsäure X sei noch die Oxydation des Ketons $C_{12}H_{20}O$ (II) mit Bromlauge erwähnt. Dem Umweg über die Benzal-Verbindung gegenüber verdient dieses Verfahren seiner Einfachheit wegen den Vorzug, obwohl dabei in grösserer Menge neutrale bromhaltige Produkte entstanden. Aus den letzteren konnte ein Dibromketon $C_{12}H_{18}OBr_2$ vom Smp. 97—98° in

analysenreiner Form erhalten werden, das jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die leichte Zugänglichkeit des 2,8-Dimethyl-bicyclo-[0,3,5]-decanon-(5) und die Sicherstellung seiner Konstitution ermöglichte uns die Bereitung des 1,4,7-Trimethyl-azulens. Im Rahmen der Untersuchungen über den Einfluss der Substitution auf die Lichtabsorption des Azulens war die Herstellung dieser Verbindung von Interesse. Der Azulenkern trägt hier 3 Substituenten an den gleichen Stellen wie im Guaj-azulen, jedoch ist die Isopropyl-Gruppe des letzteren gegen eine Methyl-Gruppe vertauscht.



Bei der Umsetzung des Ketons II mit Methyl-magnesium-bromid liess sich ein 2,5,8-Trimethyl-bicyclo-[0,3,5]-decanol-(5) (XII) in kristallisierter Form (Smp. 83°) erhalten. Die Mutterlauge dieses Alkohols, die wohl teilweise bereits Wasserabspaltungsprodukte enthielt, wurde durch Destillation über Kaliumhydrogensulfat vollständig dehydratisiert und ohne weitere Reinigung mit Schwefel dehydriert. Das 1,4,7-Trimethyl-azulen (XIII) konnte in üblicher Weise als Trinitro-benzolat vom Smp. 177—178° isoliert werden. Die Farbe dieses Azulens ist derjenigen des Guaj-azulens äusserst ähnlich, worüber vor kurzem in einem anderen Zusammenhang bereits berichtet worden ist¹⁾.

Experimenteller Teil²⁾.

Oxydation des Dihydro-guajols mit Chromsäure.

Das verwendete Dihydro-guajol wurde durch Hydrierung von Guajol mit Raney-Nickel nach der früher angegebenen Vorschrift³⁾ hergestellt. Es wurden nur solche Dihydro-guajol-Präparate verwendet, deren spez. Drehung wenigstens $[\alpha]_D = -50^\circ$ (Aceton) betrug. Nach einigen Vorversuchen wurde für die Oxydation grösserer Mengen folgendes Verfahren festgelegt:

55 g Dihydro-guajol wurden in 275 cm³ Eisessig gelöst und in der Wärme mit einer Lösung von 48 g Chromtrioxyd in 275 cm³ Wasser und 590 cm³ Eisessig tropfenweise versetzt. Insgesamt wurde das Oxydationsgemisch 3 Stunden bei 70° gehalten. Der Zusatz der Chromtrioxyd-Lösung dauerte eine Stunde. Nun wurden aus dem Reaktionsgemisch die leichtflüchtigen Anteile mit Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Natriumcarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 38 g eines beinahe farblosen Öls,

¹⁾ Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ Plattner und Lemay, Helv. **23**, 902 (1940).

das einer fraktionierten Destillation im Vakuum von 1 mm unterworfen wurde.

	Siedepunkt	Menge	n_D^{20}	$[\alpha]_D$ in Alkohol	
1.	78— 84°	0,8	1,4876		Smp. d. Semic. 206°
2.	84— 91°	14,8	1,4878	— 81,6	„ „ „ 206°
3.	91— 92°	3,9	1,4886	— 88,6	„ „ „ 206°
4.	92— 98°	3,7	1,4892	— 77,3	„ „ „ 206°
5.	98—109°	6,9	1,4910	—	Krystall. beim Stehen
6.	109—139°	1,5	1,4947	—	„ „ „
Rückstd. u. Verluste		6,4			

Mit ähnlichen Ausbeuten wurden insgesamt 150 g Dihydroguajol oxydiert.

2, 8-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(5) (II).

Die zweite Fraktion der obigen Destillation wurde nochmals im Hochvakuum destilliert und ein Mittellauf analysiert.

$$[\alpha]_D = -85,8^{\circ} \quad (c = 3,5 \text{ in Alkohol})$$

$$n_D^{20} = 1,4879; \quad d_4^{20} = 0,9720; \quad M_D \text{ C}_{12}\text{H}_{20}\text{O} \quad \text{Ber. } 53,23 \quad \text{Gef. } 53,34$$

$$3,401 \text{ mg Subst. gaben } 9,95 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,34 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O} \quad \text{Ber. C } 79,94 \quad \text{H } 11,18\%$$

$$\text{Gef. „ } 79,84 \quad \text{„ } 10,99\%$$

Das Keton gibt in bester Ausbeute ein bei 206° schmelzendes Semicarbazon, das mit einem früher¹⁾ durch Ozonisierung des Dihydro-guajens erhaltenen auf Grund der Mischprobe und der Drehung, $[\alpha]_D = -80,5^{\circ}$ (in Eisessig), identisch ist.

Dichte und Lichtbrechung des obigen Keton-Präparates stimmen weitgehend mit den Werten überein, die früher für das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton angegeben wurden. Die spezifische Drehung dagegen beträgt bei dem regenerierten Keton -107° . Die Abweichung ist wohl darauf zurückzuführen, dass dem hier vorliegenden Keton noch gewisse Mengen Isomerer beigemischt sind, die aus den rechtsdrehenden Dihydro-guajolen entstanden sind. Das zur Oxydation verwendete Dihydro-guajol ($[\alpha]_D = \text{ca. } -50^{\circ}$) enthält noch solche Anteile, da das reinste Dihydro-guajol vom Smp. 78—79° eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -54^{\circ}$ zeigt.

Die Fraktionen 3 und 4 dürften nach ihren Konstanten grösstenteils aus dem gleichen Keton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ bestehen. Sie geben, wie auch Fraktion 1, in guter Ausbeute das Semicarbazon vom Smp. 206°. Die Gesamtausbeute an 2, 8-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(5) beträgt demnach etwa 40—50 %.

¹⁾ Helv. 23, 905 (1940).

Die Fraktionen 5 und 6 erstarren teilweise. Fraktion 5 gibt noch geringe Mengen Semicarbazon, Fraktion 6 nicht mehr. Beide bestehen zur Hauptsache aus unverändertem Dihydro-guajol.

Dicarbonensäure $C_{12}H_{20}O_4$ (IX).

Der Rückstand der Wasserdampfdestillationen aus 3 Oxydationsversuchen mit insgesamt 150 g Dihydro-guajol (ca. 3 L Flüssigkeit) wurde mit 180 g festem Kaliumhydroxyd versetzt und 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Absetzen des Chromhydroxydniederschlages wurde die überstehende klare Lösung abdekantiert und der Niederschlag auf einer mit Celit präparierten Nutsche abfiltriert. Der aus Celit und Chromhydroxyd bestehende Rückstand wurde noch zweimal mit je 2 L 2-n. Kalilauge 5 Stunden ausgekocht und jeweils scharf abgenutscht.

Die vereinigten klaren Filtrate wurden auf etwa 2 L eingeeengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure kongosauer gemacht. Die ausgefallenen sauren Anteile wurden in Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 22 g eines langsam krystallisierenden Öles. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan und anschließende Sublimation im Hochvakuum konnten daraus 10 g reiner Dicarbonensäure $C_{12}H_{20}O_4$ vom Smp. 185° erhalten werden, die weiter unten im Zusammenhang mit ihrer Gewinnung aus der Benzyliden-Verbindung des Ketons (II) näher beschrieben wird.

Benzyliden-2,8-dimethyl-bicyclo-[0,3,5]-decanon-(5) (XI)

5 g einer Fraktion ($[\alpha]_D = -80^{\circ}$; n_D^{19} 1,4880) des Ketons II wurden mit wenig Alkohol verdünnt. Dazu gab man 240 mg in wässrigem Alkohol gelöstes Natriumhydroxyd und 3 g frisch destillierten Benzaldehyd. Die Mischung wurde mit Alkohol verdünnt, bis alles gelöst war. Nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur hatten sich farblose Blättchen abgeschieden, die abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen wurden. Es wurden so 3,8 g eines Produktes vom Smp. 143° erhalten. Durch Einengen der Mutterlauge und erneute Filtration erhöhte sich die Ausbeute auf 4,4 g. Zur Analyse wurde einmal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 149° anstieg.

$$[\alpha]_D = +124,1^{\circ} \quad (c = 0,544 \text{ in Alkohol})$$

3,458 mg Subst. gaben 10,784 mg CO_2 und 2,774 mg H_2O

$C_{19}H_{24}O$	Ber. C 85,02	H 9,01%
	Gef. „ 85,11	„ 8,98%

Ozonisation der Benzyliden-Verbindung (XI).

2,2 g reine Benzyliden-Verbindung des Ketons (II) wurden in 25 cm^3 Chloroform bei Zimmertemperatur ozonisiert. Das Lösungsmittel wurde darauf im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde

mit 25 cm³ 2-n. NaOH und in kleinen Portionen mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei in der Wärme bis auf Spuren eines Öls alles klar in Lösung ging. Die neutralen Produkte wurden nun mit Äther ausgezogen, der nur sehr geringe Mengen öligere Anteile extrahierte, die nicht näher untersucht wurden. Der wässrige Teil wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Durch Extraktion mit Äther erhielt man daraus 2,2 g eines krystallisierten Rückstandes, der ungefähr zur Hälfte aus Benzoesäure bestand. Zur Abtrennung derselben wurde das Rohprodukt dreimal mit Petroläther ausgekocht. Der verbleibende Rückstand (1,0 g) zeigte dann einen Schmelzpunkt von 166° und liess sich durch Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan (1:3) rasch auf den konstanten Schmelzpunkt von 185° bringen.

Dicarbonensäure C₁₂H₂₀O₄ (X). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 150° sublimiert. Das analysenreine Präparat schmolz bei 186—187°.

$[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (c = 0,44 in Alkohol) und
 +1,5° (c = 1,88 in 0,3-n. alkoholischer KOH)
 3,605; 3,474 mg Subst. gaben 8,348; 8,04 mg CO₂ und 2,839; 2,74 mg H₂O
 C₁₂H₂₀O₄ Ber. C 63,13 H 8,83%
 Gef. „ 63,19; 63,16 „ 8,81; 8,83%

In einem zweiten mit 4,7 g Benzyliden-Verbindung angesetzten Versuch wurden die rohen Säuren (4,4 g) mit Diazomethan verestert und die Abtrennung des Benzoesäuremethylesters durch Destillation vorgenommen. Man erhielt 2,3 g Dicarbonester-Fractionen, deren Hauptlauf (1,7 g) folgende Konstanten zeigte:

Dimethylester der Dicarbonensäure (IX).

$[\alpha]_D = -6,2^\circ$ (c = 4,4 in Alkohol)
 $n_D = 1,4644$; $d_4^{20} = 1,0530$; M_D C₁₄H₂₄O₄ Ber. 67,95 Gef. 67,43
 2,738 mg Subst. gaben 6,59 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O
 C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,59 H 9,44%
 Gef. „ 65,68 „ 9,32%

Bei der Verseifung wurde in guter Ausbeute die Dicarbonensäure vom Smp. 187° erhalten.

Oxydation von 2,8-Dimethyl-bicyclo-[0,3,5]-decanon-(5) (II) mit Bromlauge.

Aus einigen Vorversuchen mit kleinen Mengen resultierte folgendes Verfahren:

12,6 g cyclisches Keton wurden in 50 cm³ reinem Dioxan gelöst und mit einer Lösung bestehend aus 117 g Kaliumhydroxyd, 675 cm³ Wasser und 27,3 cm³ Brom versetzt. Der inhomogene Ansatz wurde 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit gab man die gleiche Menge Bromlauge zu und schüttelte nochmals 2 Tage weiter. Dann wurde mit wenig Natriumhydrogensulfid der Überschuss des Oxydationsmittels zerstört und auf saure und neutrale Anteile verarbeitet. Es wurden 8,5 g rohe, bromfreie Dicarbonensäure erhalten, aus welcher nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan etwa

5 g reine Dicarbonsäure vom Smp. 186° resultierten, die in allen Eigenschaften mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Präparat übereinstimmte.

Aus den neutralen Anteilen, die ziemlich rasch erstarrten, konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol 2,8 g eines Präparates vom Smp. 96—98° erhalten werden. Das Produkt bildet lange Nadeln und wurde zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, wonach der Schmelzpunkt scharf bei 97—98° lag.

3,872; 4,070 mg Subst. gaben 6,068; 6,360 mg CO₂ und 1,872; 2,015 mg H₂O
 9,698 mg Subst. gaben 10,708 mg AgBr

C ₁₂ H ₁₈ OBr ₂	Ber. C 42,63	H 5,37	Br 47,27%
	Gef. „ 42,75; 42,62	„ 5,41; 5,54	„ 46,98%

Es liegt also ein Dibromderivat des Ketons (II) vor.

Guaj-azulen aus 2, 8-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(5) (II).

1 g Keton C₁₂H₂₀O (II) wurde mit einer *Grignard*-Lösung aus 520 mg Magnesium und 1,4 g Isopropylbromid umgesetzt. Die Aufarbeitung wurde sehr vorsichtig unter Ausschluss saurer Reagenzien vorgenommen (Zersetzung mit Ammoniumchlorid, Trocknen mit Kaliumcarbonat). Das Reaktionsprodukt ging bei der Destillation im Vakuum von 13 mm zwischen 134 und 137° über, was etwa dem Siedepunkt des Dihydro-guajens entspricht. Keine der Fraktionen konnte zur Krystallisation gebracht werden, und alle zeigten angenähert die Brechung (n_D²⁰ zwischen 1,4886 bis 1,4896) des Dihydro-guajens.

1,290 g dieser Umsetzungsprodukte (aus 2 Versuchen) wurden mit 600 mg Schwefel bei 650 mm Druck und 200° Temperatur dehydriert. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung konnten 500 mg eines tiefblauen Destillats erhalten werden. Mit Trinitrobenzol und Alkohol wurde daraus Guaj-azulen-Trinitrobenzolat erhalten, das auf Grund des Mischschmelzpunktes mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde.

2, 5, 8-Trimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanol-(5) (XII).

2,7 g 2, 8-Dimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(5) (II) wurden in absolutem Äther gelöst und zu einer aus 4 g Methyljodid und 1,6 g Magnesium bereiteten *Grignard*-Lösung zuge tropft. Das Gemisch wurde dann unter Feuchtigkeitsausschluss einige Stunden gekocht und die Reaktionsprodukte schliesslich mit Eis und Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach ergiebigem Waschen mit Wasser und etwas Thiosulfat-Lösung wurde der Äther vorsichtig abgedampft. Wegen der Gefahr der Wasserabspaltung wurde auf ein Trocknen der ätherischen Lösung verzichtet. Als Rückstand verblieb ein dickes, fast farbloses Öl, das langsam krystallisierte. Dieses wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 125—132° (12 mm)

übergang. Das schwach bläuliche Destillat erstarrte langsam und wurde beim Erwärmen auf 70 und 80° wieder flüssig. Zur Analyse wurde eine Probe zweimal bei etwa 50° im Hochvakuum sublimiert. Sie schmolz dann scharf bei 83°.

$[\alpha]_D = -10^\circ$ ($c = 0,41$ in Hexan)
 3,424 mg Subst. gaben 9,99 mg CO₂ und 3,77 mg H₂O
 C₁₃H₂₄O Ber. C 79,53 H 12,32%
 Gef. „ 79,62 „ 12,19%

2, 5, 8-Trimethyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decen.

Die rohen Alkoholfraktionen (3,1 g) aus zwei in analoger Weise durchgeführten Umsetzungen wurden vereinigt und zur Wasserabspaltung mit 1,9 g gepulvertem Kaliumhydrogensulfat 10 Minuten im Ölbad auf 180° in schwachem Vakuum (600 mm) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde darauf vom Kaliumhydrogensulfat abdestilliert, das Destillat in Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Die Hauptfraktion (550 mg) siedete bei 110—114° (12 mm) und war bereits leicht blau gefärbt. $n_D^{20} = 1,4865$.

3,460 mg Subst. gaben 11,08 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O
 C₁₃H₂₂ Ber. C 87,56 H 12,44%
 Gef. „ 87,39 „ 12,61%

Zur Dehydrierung wurde ausser dieser Hauptfraktion der farblose Vorlauf (300 mg) $n_D^{20} = 1,4865$ und der intensiv blau gefärbte Nachlauf (450 mg) verwendet.

1, 4, 7-Trimethyl-azulen (XIII).

1,2 g der obigen Bicyclo-decen-Fractionen wurden mit 700 mg Schwefel im schwachen Vakuum (600 mm) 1 Stunde auf 200° erhitzt. Nach Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwicklung wurde im Vakuum aus dem Dehydrierungskolben abdestilliert. Die Hauptfraktion des Destillates (250 mg) wurde direkt mit Trinitrobenzol in Alkohol versetzt, wobei sich das Additionsprodukt in feinen schwarzen Nadeln ausschied. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war das Präparat analysenrein und zeigte einen Schmelzpunkt von 177—178°. Zur Analyse wurde im Exsikkator über Calciumchlorid ohne Anwendung von Vakuum getrocknet.

3,741 mg Subst. gaben 8,183 mg CO₂ und 1,548 mg H₂O
 2,448 mg Subst. gaben 0,244 cm³ N₂ (22°, 730 mm)
 C₁₉H₁₇O₆N₃ Ber. C 59,52 H 4,48 N 10,96%
 Gef. „ 59,69 „ 4,63 „ 11,07%

Für die spektroskopischen Bestimmungen wurde das Trinitrobenzolat an Aluminiumoxyd mit Hexan zerlegt und die Hexanlösung direkt verwendet. Banden im sichtbaren Spektralbereich in $m\mu$: 739 (f); 702 (s); 667 (f); 636 (s); 608 (mf); 582 (s); 559 (s); 538 (ss)¹⁾.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

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

¹⁾ Vgl. dazu *Helv.* **24**, 290 E (1941).