

### Zusammenfassung.

1. Es wurde der Reaktionsablauf der Phosphorolyse des Glykogens durch Muskel *in vitro*, an Hand von experimentellen Ergebnissen reaktionskinetisch ausgewertet.

2. Dabei konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion bei normalen Tieren (Ratte, Katze, Hund) als Reaktion erster Ordnung, bei nebennierenlosen Tieren aber als Reaktion nullter Ordnung verläuft.

3. Desoxy-corticosteron und sein Acetat können in gewissen Dosen den Reaktionsablauf bei nebennierenlosen Tieren *in vitro* ebenso wie *in vivo* wieder weitgehend normalisieren.

4. Durch Steigerung der Phosphatkonzentration bei normalen Muskeln konnte experimentell gezeigt werden, dass Überkonzentration von Substrat gegenüber dem Ferment die gleiche Wirkung auf den Reaktionstypus hat wie eine Nebennierenextirpation. Dieser Effekt wird durch Desoxy-corticosteron, ebenso wie die durch Nebennierenmangel bedingte Veränderung behoben.

5. Aus diesen Befunden wird geschlossen, dass Desoxy-corticosteron eine notwendige Komponente des Fermentsystems der Glykogen-Phosphorolyse im Muskel ist.

Physiologisches Institut der Universität Basel.

---

## 92. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(58. Mitteilung <sup>1)</sup>).

### 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen

von Pl. A. Plattner und H. Roniger.

(29. III. 43.)

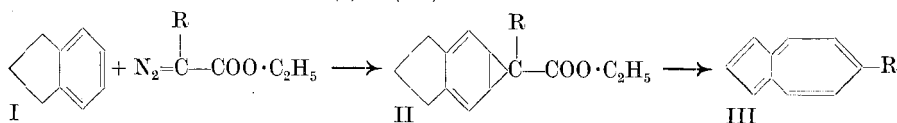
Aus unseren Untersuchungen über Alkyl-azulene hat sich ergeben, dass aus den Absorptionsbanden dieser Verbindungen im sichtbaren Bereich des Spektrums interessante und recht weitgehende Schlüsse auf die Konstitution unbekannter alkyl-substituierter Azulene gezogen werden können<sup>2)</sup>. Das früher betrachtete experimentelle Material weist aber insofern eine Lücke auf, als Azulene mit Alkylsubstitution in 6-Stellung bisher nicht bekannt sind. Es schien uns deshalb von besonderem Interesse, einen derartigen Vertreter der Azulen-Reihe herzustellen.

Nach der Diazo-ester-Methode in ihrer ursprünglichen Form, d. h. der Kondensation von Indanen mit Diazo-essig-ester sind 6-Alkyl-azulene, wie wir vor kurzem ausgeführt

<sup>1)</sup> 57. Mitt. Helv. **25**, 1674 (1942).

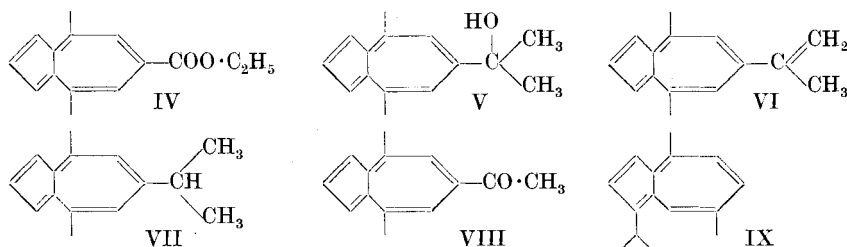
<sup>2)</sup> Vgl. dazu besonders Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

haben<sup>1)</sup>, wohl kaum zugänglich. Beim Ersatz des Diazo-essigesters durch Homologe dürfte dagegen im Sinne der Formeln (I) → (III)



auch die Herstellung derartiger Azulene gelingen. Entsprechende Versuche sind in diesem Institut im Gange.

Vorerst schien es jedoch einfacher, von dem von uns kürzlich beschriebenen 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-ester (IV) auszugehen und diesen durch Abwandlung der Carboxyl-Gruppe in 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII) überzuführen.



Als Zwischenprodukte ergaben sich dabei zwei in der Azulenchemie neuartige Verbindungstypen (V) und (VI), deren Absorptionsspektren und chemisches Verhalten ebenfalls von Interesse war.

Die Umsetzung von (IV) mit Methyl-magnesium-jodid gelang ohne grosse Schwierigkeiten, nur erwies es sich als notwendig, einen relativ grossen Überschuss an *Grignard*-Lösung zu verwenden. Als Hauptprodukt entstand dann das violette 2,8-Dimethyl-6-(oxy-isopropyl)-azulen (V), das bei etwas höherer Temperatur, teilweise schon beim Umkrystallisieren, leicht verharzt. Ziemlich starke Verharzung wurde übrigens auch bei der Wasserabspaltung von (V) zu (VI) beobachtet, während das fertig gebildete Dimethyl-isopropenyl-azulen (VI) recht beständig ist.

Neben dem violetten tertiären Alkohol (V) wurde bei der Umsetzung von (IV) mit Methyl-magnesium-jodid in geringer Menge auch eine blaue Fraktion beobachtet, die im Chromatogramm als Vorlauf erschien und wahrscheinlich 4,8-Dimethyl-6-acetyl-azulen (VIII) darstellt. Mit Semicarbazid wurde daraus ein Derivat vom unscharfen Smp. 212° erhalten, das der geringen Menge wegen allerdings nicht in analysenreiner Form gefasst werden konnte.

Die Hydrierung der Isopropenyl-Verbindung (VI) zum 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen wurde zuerst mit *Raney*-Nickel versucht. Es scheint dabei aber sehr leicht Kernhydrierung einzutreten. Besser bewährte sich Palladiumkohle. Obwohl auch mit diesem Katalysator

<sup>1)</sup> *Plattner und Roniger, Helv. 25, 590 (1942).*

ein scharfer Knick in der Hydrierungskurve nicht beobachtet werden konnte, so liess sich doch die gewünschte partielle Hydrierung der extranuclearen Doppelbindung durch Abbrechen der Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in fast quantitativer Ausbeute erzielen. Das Dimethyl-isopropyl-azulen (VII) schmilzt bedeutend tiefer als die Isopropenyl-Verbindung (VI) und wurde durch ein Trinitro-benzolat und ein Pikrat charakterisiert. Gemäss ihrer Bruttoszusammensetzung  $C_{15}H_{18}$  ist die neue Verbindung ein Isomeres der Azulene der Sesquiterpenreihe. Sie ist jedoch mit keinem derselben identisch. Da sie die Isoprenregel nicht erfüllt, entspricht dies den Erwartungen.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden recht interessante Beobachtungen über das chromatographische Verhalten der Azulene gemacht. Infolge ihrer Farbe eignen sich diese Verbindungen sehr gut zur Untersuchung methodischer Fragen der Chromatographie und zur Demonstration chromatographischer Trennungen. Wenn wir auch nur wenige systematische Versuche in dieser Richtung durchgeführt haben, so gab uns doch das Arbeiten mit den Azulenen immer wieder interessante Anregungen zum Ausbau der chromatographischen Methode, insbesondere des Durchlaufchromatogramms, das seit einer Reihe von Jahren in diesem Institut auch auf dem Steringebiet fast ausschliesslich verwendet wird und sich als äusserst wertvolles analytisches und präparatives Hilfsmittel erwiesen hat.

Die allmähliche Steigerung der Adsorbierbarkeit an Aluminiumoxyd in der Reihe Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Alkohole und Säuren kann bei den Verbindungen Dimethyl-isopropyl-azulen (VII), Dimethyl-isopropenyl-azulen (VI), Dimethyl-azulen-carbonester (IV), Dimethyl-acetyl-azulen (VIII), Dimethyl-(oxy-isopropyl)-azulen (V) und der Dimethyl-azulen-carbonsäure sehr schön beobachtet werden. Diese Adsorptionsfolge ist bei den Carotinoiden schon frühzeitig beobachtet worden<sup>1)</sup>; sie ist aber offenbar bei der Adsorption an Aluminiumoxyd ganz allgemein auch in anderen Körperklassen gültig, in Übereinstimmung mit der heutigen Auffassung von der adsorptiven Bindung.

Besonders auffällig demonstriert sich diese Adsorptionsreihe bei den Versuchen zur chromatographischen Spaltung der entsprechenden Trinitro-benzolate<sup>2)</sup>. Bis zum Ester (V) ist der massgebende Unterschied zwischen der Haftfestigkeit an Aluminiumoxyd des Trinitrobenzols einerseits und der Azulen-Komponente andererseits so gross, dass die Spaltung mit Cyclohexan als Lösungsmittel ohne besondere Vorsichtsmassregeln leicht gelingt. Die chromatographische Trennung von Ester (IV) und Trinitro-benzol ist viel schwieriger, da die Esterzone erst bei Zusatz von Benzol zum Cyclohexan eine praktisch genügende Durchlaufgeschwindigkeit erhält. Da auch Trinitro-benzol, mit Benzol als Lösungsmittel, bereits ziemlich rasch durch die Alu-

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Winterstein und Stein, Z. physiol. Ch. **220**, 251 (1933) und Zechmeister und Chohnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode, Wien 1938, II. Aufl., S. 27.

<sup>2)</sup> Plattner und Pfau, Helv. **20**, 231 (1937).

miniumoxyd-Säule läuft, so kann eine Trennung vom Azulen-ester nur durch Verwendung einer entsprechend grösseren Menge von Aluminiumoxyd noch erreicht werden<sup>1)</sup>. Viel leichter ist die Spaltung des Pikrates des Esters (IV), da die Pikrinsäure dank ihrer stark sauren Hydroxyl-Gruppe von Aluminiumoxyd viel stärker adsorbiert wird als Trinitro-benzol, und auch mit Benzol nicht wesentlich durch die Säule wandert.

Der Alkohol (V) wird mit Petroläther oder Cyclohexan von mässig aktivem Aluminiumoxyd (Aktivitätsklasse II<sup>2)</sup>) praktisch nicht mehr abgelöst, auch Benzol eluiert nur äusserst langsam, und erst Äther bringt die entsprechende Zone zum Wandern. Bei der chromatographischen Spaltung erscheint deshalb das Trinitro-benzol vor der Azulen-Komponente in den Eluat.

Die Dimethyl-azulen-carbonsäure wird schon an der obersten Schicht des Aluminiumoxyds so stark zurückgehalten, dass ihre Zone sogar mit Methanol, der stärksten Stufe der Elutionsmittel-Reihe (Petroläther, Benzol, Äther, Aceton, Methanol) nur etwas verbreitert wird. Eine praktisch genügende Durchlaufgeschwindigkeit kann in diesem Falle erst durch Zusatz von Eisessig zum Methanol erreicht werden, jedoch muss man dabei in Kauf nehmen, dass stets bedeutende Mengen von Aluminiumsalzen ins Eluat gelangen.

Das rot-violette Dimethyl-isopropyl-azulen (VII) wird durch Einführung einer Doppelbindung in die Seitenkette und in Konjugation zum Kern in das blau-violette Dimethyl-isopropenyl-azulen (VI) übergeführt. Der Ester (IV), die entsprechende Säure und die Acetylverbindung (VIII) sind infolge der zum Kern konjugierten chromophoren Gruppen in Lösung blau gefärbt. Demgegenüber ist das Dimethyl-(oxy-isopropyl)-azulen (V) nur violett, da eine Oxy-Gruppe in  $\alpha$ -Stellung zu einem Chromophor bekanntlich nur geringen Einfluss zeigt.

Gegenüber diesen einfachen Betrachtungen der Farbe weisen allerdings die genaueren spektroskopischen Messungen ein wesentlich komplizierteres Bild auf. Die Isopropenyl-Verbindung (VI) zeigte im Sichtbaren nur wenige sehr flauere Absorptionsbereiche, sodass ein Vergleich ihres Absorptionsspektrums mit anderen Alkyl-azulenen vorläufig nicht möglich ist. Das Oxy-isopropyl-Derivat (V) besitzt zwar ziemlich scharfe Banden, lässt sich aber vorläufig nicht in eine der früher<sup>3)</sup> festgelegten Gruppen einordnen. Auch hier muss die Beibringung weiteren experimentellen Materials abgewartet werden. Interessanterweise ergab sich jedoch, dass 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII) auf Grund seines sichtbaren Adsorptionsspektrums in die 1. Gruppe der Alkyl-azulene eingereiht<sup>3)</sup> werden kann. Gegenüber

<sup>1)</sup> Plattner und Roniger, Helv. **25**, 1079 (1942). Erleichtert wird die Trennung dadurch, dass ein Teil des Trinitro-benzols stets durch das mehr oder weniger alkalische Aluminiumoxyd irreversibel verändert wird und deshalb praktisch unter den verwendeten Bedingungen (Benzol) nicht mehr eluierbar ist.

<sup>2)</sup> Brockmann und Schodder, B. **74**, 73 (1941).

<sup>3)</sup> Helv. **24**, 283E (1941).

Azulen ist die ganze Banden-Serie um  $1030\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben, und auch gegen 4,8-Dimethyl-azulen beträgt die entsprechende Verschiebung noch  $355\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. A).

**Tabelle A.**

Vergleich der Absorptionsbanden von 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen, Azulen und 4,8-Dimethyl-azulen.

4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen		Azulen	Differenz 2—3	4,8-Dimethyl-azulen	Differenz 2—5
1	2	3	4	5	6
651 m	15 360	14 350 f	1 010	15 010 f	350
617 s	16 200	15 110 s	1 090	15 850 s	350
593 ff	16 860	15 780 f	1 080	16 500 f	360
569 s	17 570	16 580 s	990	17 210 m	360
547 f	18 280	17 270 f	1 010	17 920 f	360
526 ss	19 010	18 050 s	960	18 660 s	350
509 ss	19 640	18 760 s	—	19 340 s	—
Mittel			1030		355

Kolonne 1 Wellenlängen ( $\lambda$ ) in  $m\mu$

Kolonne 2, 3, 5 Wellenzahlen ( $\nu$ ) in  $\text{cm}^{-1}$

Die Lage der letzten Bande ( $\lambda = 509\text{ m}\mu$ ) des 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulens ist sehr unsicher. Sie wurde deshalb für die Berechnung der Differenzen nicht in Betracht gezogen. Über die Bezeichnung der Intensitäten ff, f etc. vgl. Helv. **24**, 290 E (1941).

4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII) ist demnach von den bekannten Azulenen dieser Gruppe dasjenige mit der kurzwelligsten Absorption, der am meisten gegen Rot spielenden Farbe. Gegenüber dem unsubstituierten Azulen bringt jede Alkylsubstitution in 4-, 6- bzw. 8-Stellung eine Farbaufhellung von ca.  $350\text{ cm}^{-1}$ , d. h. durchschnittlich  $15\text{ m}\mu$ . Wenn man bedenkt, dass Substitutionen in 5- und 7-Stellung eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen bedingen, so ist bei der Alkylsubstitution des Azulenkernes im Siebenring ein alternierender Effekt auf die Absorption im Sichtbaren unverkennbar. Im Fünfring liegen die Verhältnisse insofern anders, als eine Substitution in 2-Stellung das allgemeine Bild der Bandenserie ändert<sup>1)</sup>. Das Kohlenstoffatom 2 der Azulene scheint somit spektroskopisch (und wohl auch chemisch) eine Sonderstellung einzunehmen.

Das neue Dimethyl-isopropyl-azulen lässt sich also auf Grund seines Absorptionsspektrums gut unter die bereits länger bekannten Alkyl-azulene einreihen. Die ihm zugeteilte Konstitution als 4,6,8-Trialkyl-Verbindung erhält deshalb einen wesentlichen Grad von Sicherheit. Rückwirkend wird damit auch die Konstitution des Ausgangsmaterials als 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure gesichert, für

<sup>1)</sup> Helv. **24**, 283 E (1941).

deren Carboxyl-Gruppe wir früher auf Grund der Herstellungsweise die Stellung 6 nur als äusserst wahrscheinlich bezeichnet hatten<sup>1)</sup>.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben *Wagner-Jauregg* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> die Synthese eines weiteren Dimethyl-isopropyl-azulens (aus 1-Isopropyl-4,6-dimethyl-indan) beschrieben, für welches die Konstitution eines 1,4,6- resp. 1,4,7-Trialkyl-Derivates diskutiert werden musste. Die Wellenlängen der Absorptionsbanden der erhaltenen Verbindung sind nicht genau betimmt worden, jedoch sollen dieselben höchstens um „wenige  $m\mu$ “ von denjenigen des Chamazulens und der bekannten 1,4,7-Trialkyl-azulene abweichen. Auf Grund der in vorliegender Untersuchung gewonnenen Erkenntnisse kann vorausgesetzt werden, dass die Absorptionsbanden eines 1,4,6-Trialkyl-azulens um ca.  $2 \times 15 m\mu$  kurzwelliger liegen müssten als diejenigen der 1,4,7-Trialkyl-azulene. In der Gesamt-Farbe müsste ein 1-Isopropyl-4,6-dimethyl-azulen also etwa dem unsubstituierten Azulen entsprechen, d. h. eine deutlich violette Nuance besitzen, die sich vom Blau des Chamazulens gut unterscheiden lässt. Im rein blauen Endprodukt der erwähnten Synthese dürfte demnach das 1-Isopropyl-4,7-dimethyl-azulen (IX) vorliegen<sup>3)</sup>.

#### Experimenteller Teil<sup>4)</sup>.

##### 4, 8-Dimethyl-6-(oxy-isopropyl)-azulen (V).

Eine in Äther aus 110 mg mit Jod aktiviertem Magnesium und 625 mg Methyljodid hergestellte *Grignard*-Lösung wurde mit Eis gekühlt und dann mit einer ätherischen Lösung von 100 mg 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester<sup>5)</sup> versetzt. Nach beendigter Zugabe wurde 1 Stunde am Rückfluss gekocht und dann das violette Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt. Die ätherische Lösung wurde wie üblich gewaschen, darauf getrocknet und eingedampft, der Rückstand in Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd im Durchlauf chromatographisch gereinigt. Durch Petroläther liess sich kein Farbstoff eluieren. Benzol und Äther brachten geringe Mengen einer blauen Fraktion.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde jedoch erst mit Äther und Aceton als violettes Öl eluiert, das nach längerem Stehen bei  $-10^{\circ}$  krystallisierte.

In weiteren Ansätzen wurden aus 2,5 g 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester 1,7 g 4,8-Dimethyl-6-(oxy-isopropyl)-azulen erhalten. Aus Petroläther umkrystallisiert zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von  $54^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 1079 (1942).

<sup>2)</sup> B. **75**, 1293 (1942).

<sup>3)</sup> Diese Formulierung wird auch von *Wagner-Jauregg* bevorzugt, auf Grund von Überlegungen über den Verlauf der Addition vom Diazo-essigester an substituierte Indane wie wir sie ähnlich [Helv. **25**, 590 (1942)] dargelegt haben.

<sup>4)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>5)</sup> Helv. **25**, 1083 (1942).

Da die Substanz ziemlich flüchtig ist, wurde sie in geschmolzenem Zustand in einer Kapillare eingewogen.

3,906 mg Subst. gaben 12,05 mg CO<sub>2</sub> und 2,98 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 84,06 H 8,47%  
 Gef. „ 84,19 „ 8,54%

Das 4,8-Dimethyl-6-(oxy-isopropyl)-azulen ist violett und zeigte im *Löwe-Schumm*-Spektroskop Banden bei 658 (s), 599 (f), 575 (s), 552 (m) und 530 m $\mu$  (ss).

Mit Pikrinsäure konnte keine schwerlösliche und stabile Additionsverbindung erhalten werden.

Trinitro-benzolat. Das Derivat krystallisiert aus Alkohol in dunkelbraunen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt.

3,913 mg Subst. gaben 8,457 mg CO<sub>2</sub> und 1,727 mg H<sub>2</sub>O  
 3,357 mg Subst. gaben 0,299 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 59,01 H 4,95 N 9,83%  
 Gef. „ 58,98 „ 4,94 „ 9,91%

Der oben erwähnte blaue Vorlauf des Chromatogramms setzt sich mit Semicarbazid zu einer Verbindung vom Smp. ca. 212° um, die allerdings nicht analysenrein erhalten wurde. Es dürfte das Semicarbazon des 4,8-Dimethyl-6-acetyl-azulens (VIII) vorliegen.

4,072 mg Subst. gaben 10,681 mg CO<sub>2</sub> und 2,448 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 70,56 H 6,71%  
 Gef. „ 71,58 „ 6,73%

#### 4,8-Dimethyl-6-isopropenyl-azulen (VI).

25 mg 4,8-Dimethyl-6-(oxy-isopropyl)-azulen wurden mit 2 cm<sup>3</sup> Ameisensäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die grüne Lösung schied beim Eingiessen in Wasser ein blauviolettes Öl aus. Dieses wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels aus Petroläther an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Hauptfraktion der Eluate, die rasch erstarrte, wurde zuerst bei 11 mm sublimiert und mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 70—71°.

Zur Analyse wurde nochmals sublimiert und in geschmolzenem Zustand in eine Kapillare eingewogen.

3,766 mg Subst. gaben 12,65 mg CO<sub>2</sub> und 2,78 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 91,78 H 8,22%  
 Gef. „ 91,67 „ 8,26%

Das 4,8-Dimethyl-6-isopropenyl-azulen zeigt eine breite, flauve Bande bei 600 m $\mu$  und eine dunkle Zone bei 580—550 m $\mu$ .

In weiteren Ansätzen wurden aus 1,53 g der Oxy-isopropyl-Verbindung 990 mg 4,8-Dimethyl-6-isopropenyl-azulen erhalten.

Das Trinitro-benzolat bildet aus Alkohol umkrystallisiert dunkelbraune Nadeln vom Smp. 132°.

3,901 mg Subst. gaben 8,780 mg CO<sub>2</sub> und 1,577 mg H<sub>2</sub>O  
 3,806 mg Subst. gaben 0,345 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 730 mm)  
 C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 61,61 H 4,68 N 10,27%  
 Gef. „ 61,42 „ 4,52 „ 10,04%

4, 8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII).

200 mg 4, 8-Dimethyl-6-isopropenyl-azulen wurden in Gegenwart von 160 mg 5-proz. Palladiumkohle in Alkohol hydriert. Nach Aufnahme von 23 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (760 mm, 0°) wurde die Hydrierung, die ohne wesentliche Geschwindigkeitsverminderung weiterging, abgebrochen. Nach der üblichen Aufarbeitung verblieben 190 mg eines violetten Öls. Mit Trinitro-benzol wurden daraus 380 mg Trinitrobenzolat erhalten, das sofort den maximalen Schmelzpunkt von 173—173,5° zeigte.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,980; 3,924 mg Subst. gaben 8,956; 8,83 mg CO<sub>2</sub> und 1,820; 1,85 mg H<sub>2</sub>O

3,128 mg Subst. gaben 0,284 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 729 mm)

C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 61,30	H 5,15	N 10,21%
	Gef. „ 61,41; 61,41	„ 5,12; 5,28	„ 10,29%

Pikrat. Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in schwarzen Nadelchen vom Smp. 145°.

Zur Analyse wurde über Calciumchlorid getrocknet.

3,852 mg Subst. gaben 8,340 mg CO<sub>2</sub> und 1,698 mg H<sub>2</sub>O

2,926 mg Subst. gaben 0,250 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 727 mm)

C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 59,01	H 4,95	N 9,83%
	Gef. „ 59,09	„ 4,93	„ 9,65%

4, 8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen. 200 mg Trinitrobenzolat wurden in Cyclohexan in Gegenwart von etwas aktivem Aluminiumoxyd kurz aufgeköcht und dann durch eine kurze Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Methanol bei —10° umkrystallisiert. Das analysenreine Produkt schmilzt bei 39°.

Zur Analyse wurde über Calciumchlorid getrocknet und im Schiffchen geschmolzen.

3,820 mg Subst. gaben 12,704 mg CO<sub>2</sub> und 3,127 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 90,85	H 9,15%
	Gef. „ 90,76	„ 9,16%

Absorptionsbanden vgl. Tabelle A.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

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