

Conclusions.

Dans les conditions de nos recherches:

1. Le fer de la méthémoglobine ne s'échange pas avec les ions ferriques simples.
2. L'échange du fer entre les ions ferricyanures et les ions ferriques paraît être favorisé par l'action de la lumière ou celle de l'iode.
3. L'échange électronique entre ferro- et ferricyanure est complet en moins de 10 minutes. La séparation du ferro- et ferricyanure a été réalisée soit par la précipitation du bleu de Prusse, soit par celle du ferrocyanure de Pb.
4. Les atomes de fer de l'oxalate ferrique comme ceux du sulfocyanure ferrique s'échangent très rapidement (en moins de 10 minutes) avec les ions ferriques simples. Dans ce dernier cas, la séparation chimique étant impraticable, l'échange a été décelé par la mesure de la répartition du radiofer dans un système hétérogène constitué par une phase aqueuse et une phase étherée qui contient une partie du ferri-sulfocyanure.

Laboratoires de Chimie Physique, d'Electrochimie
et de Recherches Nucléaires,
Ecole Polytechnique de l'Université, Lausanne.

319. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

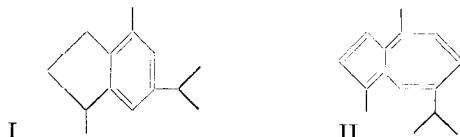
88. Mitteilung¹⁾.

Synthese des Guaj-azulens II

von **Pl. A. Plattner, A. Fürst** und **L. Marti**.

(20. X. 49.)

In der vorhergehenden Mitteilung²⁾ dieser Reihe haben wir über einen Versuch zur Synthese des Guaj-azulens (II) aus 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (I) nach der Diazo-essigester-Methode berichtet und erwähnt, dass aus diesen Umsetzungen ein Azulen-Gemisch



¹⁾ 87. Mitt. Helv. **32**, 2137 (1949).

²⁾ Pl. A. Plattner, A. Fürst, L. Marti und H. Schmid, Helv. **32**, 2137 (1949).

resultiert, welches nur einen sehr kleinen Anteil an Guaj-azulen enthält. Die Auftrennung dieses Gemisches, die einen interessanten Beitrag zur Kenntnis der Diazo-essigester-Anlagerung an alky-substituierte Indane lieferte, und die Herausarbeitung des Guaj-azolens, die beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten bot, wird nun in der vorliegenden Mitteilung beschrieben.

Die nach den drei früher¹⁾ angegebenen Dehydrierungsmethoden erhaltenen Azulen-Präparate zeigten unter sich keine wesentlichen Unterschiede. Alle waren dunkelblaue Öle, die beim Abkühlen auf -10° ohne sichtbare Krystallbildung erstarrten (Guaj-azulen Smp. $31,5^{\circ}$), bei etwa 0° aber wieder flüssig wurden. Auch die im *Loewe-Schumm*-Apparat visuell bestimmten Spektren zeigten annähernde Übereinstimmung mit dem Spektrum des reinen Guaj-azolens.

Synthet. Präparate: 734, 700, 662, 633, 605, 580, 556 $m\mu$

Guaj-azulen: 732, 699, 661, 631, 603, 577, 556 $m\mu$

Krystallisation der Trinitrobenzolate und Pikrate.

Rohe Trinitrobenzolate aus solchen Präparaten schmolzen bei ca. 129° , und ihr Schmelzpunkt liess sich auch durch sehr häufiges Umkrystallisieren nicht über ca. 133° bringen (Guaj-azulen-Trinitrobenzolat Smp. 151°). Die Pikrate zeigten nach Umkrystallisieren Schmelzpunkte von etwa 112° (Guaj-azulen-Pikrat Smp. $121-122^{\circ}$). Sowohl die Trinitrobenzolate als auch die Pikrate ergaben mit den reinen Derivaten des Guaj-azolens gemischt, Schmelzpunkte, die jeweils zwischen denjenigen der Mischungskomponenten lagen. Man erhielt deshalb den Eindruck, dass Azulen-Gemische vorlagen, die auf diesem Wege nicht zu trennen waren.

Soweit decken sich unsere Beobachtungen gut mit denjenigen von *H. Hippchen*²⁾, und es ist anzunehmen, dass in beiden Laboratorien Gemische von im wesentlichen gleicher Zusammensetzung erhalten worden sind. Die Schmelzpunkte des Pikrates und Trinitrobenzولات des synthetischen Gemisches liegen zufälligerweise sehr nahe bei denjenigen der entsprechenden Cham-azulen-Derivate. In Übereinstimmung mit *H. Hippchen* beobachteten aber auch wir in diesem Falle sehr deutliche Erniedrigung der Mischschmelzpunkte.

Trennung durch fraktionierte Destillation.

Da das Umkrystallisieren der Pikrate und Trinitrobenzolate zu keiner Auftrennung des Gemisches führte, versuchten wir anschliessend, dasselbe (197 mg) durch fraktionierte Destillation in einer *Craig*'schen³⁾ Mikrokolonne in seine Komponenten zu zerlegen.

Fraktion 1 (Tab. A) zeigte im *Loewe-Schumm*-Spektrum folgende Absorptionsbanden (in $m\mu$): 733 ff, 700 m, 662 f, 633 s, 604 s, 580 s, 556 s. Ihr Trinitrobenzolat gab mit Guaj-azulen-Trinitrobenzolat (Smp. 151°) keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Präparat zeigte jedoch auch beim Impfen mit Guaj-azulen keine Anzeichen der Krystallisation.

¹⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst, L. Marti und H. Schmid*, *Helv.* **32**, 2144 (1949).

²⁾ *H. Hippchen*, *Z. f. Naturforsch.* **1**, 325 (1946).

³⁾ *L. C. Craig*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 441 (1937).

Tabelle A.

Fraktion	Ölbad- temperatur	Kolonnen- temperatur	Menge	Smp. des Trinitro- benzolates
1	107°	90°	27 mg	142°
2	107°	90°	31 mg	142°
3	107°	90°	12 mg	141,5°
4	123°	100°	53 mg	139,5°
5	125°	100°	37 mg	132°
6	170°	160°	28 mg	120°
			188 mg	

Die Fraktion 6 (Tab. A) andererseits zeigte ein flaves, verwaschenes Spektrum (in $m\mu$): 666 f, 636 f, 607 s, 583 s, gab jedoch ebenfalls auf $C_{15}H_{18}$ stimmende Analysenwerte.

4,450 mg Subst. gaben 14,779 mg CO_2 und 3,655 mg H_2O

$C_{15}H_{18}$ Ber. C 90,85 H 9,15% Gef. C 90,63 H 9,19%

Es war somit wahrscheinlich, dass das Gemisch mindestens zwei Azulene $C_{15}H_{18}$ enthielt. Eine glatte Trennung durch Destillation schien jedoch mit den geringen vorhandenen Materialmengen kaum aussichtsreich. Wir entschlossen uns deshalb, die Verwendbarkeit einer weiteren Methode zu überprüfen.

Systematische Verteilung nach *Craig*¹⁾.

Vor kurzem²⁾ konnten wir zeigen, dass die Verteilung von Azulen zwischen Schwefelsäure geeigneter Konzentration und organischen Lösungsmitteln unter Zuhilfenahme der *Craig*'schen Arbeitstechnik zur Auftrennung und Charakterisierung von Azulen-Gemischen dienen kann. Wir versuchten nun, diese Methode auf das vorliegende Problem anzuwenden.

Da in unserem Falle im Gegensatz zu der *Craig*'schen Ausführungsform die untere Phase wandert, so ist in den von *Craig* angegebenen Formeln K durch $1/K'$ ³⁾ zu ersetzen (*Craig*, l. c. S. 688, Anm. 1).

Der relative Gehalt einer Fraktion an Azulen ist demnach

$$T_{n,r} = \binom{n}{r} \cdot \left(\frac{K'}{K'+1} \right)^n \left(\frac{1}{K'} \right)^r \quad (1)$$

und die Lage des Maximums eines Azulens mit dem Koeffizienten K'

$$r_{\max} = n \left(\frac{1}{K'+1} \right) \quad (2)$$

n = Stufenzahl, r = Laufnummer (0 bis n).

Die K' -Werte von Guaj-azulen für die jeweils verwendete Schwefelsäure-Konzentration konnten der 85. Mitteilung dieser Reihe²⁾

¹⁾ B. Williamson und L. C. Craig, J. biol. Chem. **168**, 687 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, Helv. **32**, 574 (1949).

³⁾ Die für die Verteilung von Azulen massgebenden Koeffizienten wurden von uns [Helv. **32**, 576 (1949)] mit K' bezeichnet.

(Fig. 2¹) bzw. Tabelle 2) entnommen werden. Es war demnach möglich, nach (2) zu berechnen, in welchen Fraktionen das gesuchte Guaj-azulen sich anreichern musste. Ohne diese Möglichkeit wäre die Isolierung des Guaj-azulens voraussichtlich nicht gelungen.

Da mit einer längeren Dauer des Versuches zu rechnen war, wurde vorerst die Beständigkeit von Guaj-azulen gegen 46-proz. H_2SO_4 untersucht.

Beständigkeit von Guaj-azulen.

In einem Vorversuch wurden 100 mg Guaj-azulen mit 100 cm³ Toluol und 100 cm³ 46-proz. Schwefelsäure 3 Tage lang geschüttelt. Es konnten noch 65 mg Guaj-azulen zurückgewonnen werden. Das Absorptionsmaximum im Sichtbaren lag unverändert bei 605 m μ . Die Substanz krystallisierte nach dieser Behandlung leicht aus Feinsprit, woraus geschlossen werden darf, dass auch beim längeren Schütteln mit Schwefelsäure keine Umlagerung eintritt. Dagegen sind offenbar relativ hohe Verluste an Material nicht leicht zu vermeiden.

a) Systematische Verteilung mit 20 Stufen.

210 mg Azulen-Gemisch (Dehydrierung 2, l.c. S. 2144); je 10 cm³ Schwefelsäure 43,4-proz., $H_0 = -2,58$; je 10 cm³ Toluol.

Die optische Dichte (Schichtdicke 1 cm) beim Absorptionsmaximum des Guaj-azulens (605 m μ) sowohl in der oberen (Toluol) als auch in der unteren (H_2SO_4) Schicht wurde im *Beckman-Photometer* gemessen (vgl. Fig. A). Die Kurve 1 gibt die optischen Dichten der Toluol-Schichten, die gestrichelte Linie jene der Schwefelsäure-Schichten wieder. Die ausgezogene Kurve ist die Summe der beiden.

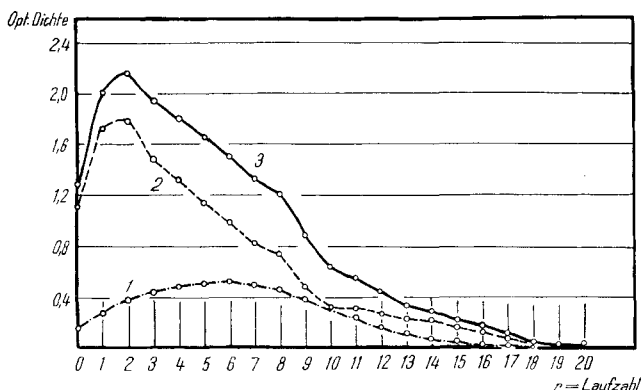


Fig. A.

Systematische Verteilung im System Toluol- H_2SO_4 (43,4-proz.). 20 Stufen.

Kurve 1: Toluol-Schichten. Kurve 2: Schwefelsäure-Schichten.

Kurve 3: Summe von 1 und 2.

¹) Druckfehler-Berichtigung: Für die Abszisse der Fig. 2 lies: -2,0 bis -4,0, statt -1,0 bis -3,0.

Die Kurven geben nicht genau die Mengenverhältnisse in den einzelnen Fraktionen wieder, da die einzelnen Komponenten bei $605\text{ m}\mu$ verschieden stark absorbieren¹⁾. Trotzdem lässt sich aus dem Verlauf der Kurven sofort ersehen, dass wahrscheinlich als Hauptprodukt nicht Guaj-azulen synthetisiert wurde. Für Schwefelsäure vom H_0 -Wert $-2,58$ und Toluol ist für Guaj-azulen $\log K' = 0,24$; $K' = 1,74$. Nach der Formel (2)

$$r_{\max} = 20 \cdot \frac{1}{1,74 + 1} \sim 7$$

muss sich Guaj-azulen in der 7. Fraktion angereichert haben. Die optische Dichte zeigt jedoch ein Maximum in der 2. Fraktion, das einem Azulen mit einem $H_0(K' = 1)$ -Wert von circa -3 entsprechen würde (Guaj-azulen $= -2,71$).

Aufarbeitung der Fraktionen 1—3.

Das in den Fraktionen 1—3 als Hauptanteil vorliegende Azulen bezeichnen wir vorläufig als Azulen A. Zur Isolierung wurden sämtliche Toluol- und Schwefelsäurefraktionen der Gefässe 1—3 zusammengegeben. Das daraus hergestellte Trinitrobenzolat schmolz bei $147\text{—}148^\circ$, gab aber mit Guaj-azulen-Trinitrobenzolat (Smp. 150°) eine Depression von 10° .

3,674 mg Subst. gaben 8,258 mg CO_2 und 1,685 mg H_2O

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$ Ber. C 61,30 H 5,15% Gef. C 61,34 H 5,13%

Das Azulen wurde zur Analyse im Kragenkolben destilliert. Sdp._{10 mm} $165\text{—}170^\circ$.

3,510 mg Subst. gaben 11,660 mg CO_2 und 2,843 mg H_2O

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ Ber. C 90,84 H 9,15% Gef. C 90,66 H 9,06%

Beide Analysen stimmen auf ein Azulen $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, also ein Isomeres des Guaj-azulens. Das Absorptionsmaximum im Sichtbaren (*Beckman*-Photometer) war gegenüber Guaj-azulen um $25\text{ m}\mu$ nach Blau verschoben und lag bei $580\text{ m}\mu$. Auch das Bandenspektrum (*Loewe-Schumm*-Spektroskop) war stark verschieden von demjenigen des Guaj-azulens.

Guaj-azulen: 732 f, 699 s, 661 f, 631 s, 603 f, 577 s, 557 s.

Präparat A_1 : 735 ss, 707 m, 672 s, 639 f, 611 m, 585 mf, 560 s, 538 s.

Das vorliegende Präparat (A_1) ist noch nicht einheitlich. Die weitere Reinigung und genaue Charakterisierung des reinen Azulens A ist weiter unten beschrieben.

Aufarbeitung der Fraktionen 5—8.

In den Fraktionen 5—8 sollte das gesuchte Guaj-azulen angereichert sein. Das visuell bestimmte Bandenspektrum des aus den vereinigten Schichten gewonnenen Azulens stimmte innerhalb der Fehlergrenze mit demjenigen des Guaj-azulens überein, doch lag das Absorptionsmaximum im Sichtbaren bei $595\text{ m}\mu$ (im *Beckman*-Photometer gemessen), war also gegenüber demjenigen des reinen Guaj-azulens noch um $10\text{ m}\mu$ nach Blau verschoben.

Die vereinigten Fraktionen 5—8 (Präparat G_1) wurden deshalb noch einmal zwischen Toluol und 46-proz. Schwefelsäure ($H_0 = -2,82$; $K'(\text{Guaj-azulen}) = 0,61$) über 13 Stufen verteilt und so auf Einheitlichkeit geprüft. Aus Fig. B ist ersichtlich, dass noch kein reines Guaj-azulen vorlag.

Die zum Vergleich in Fig. B eingezeichnete theoretische Kurve erhält man aus der Formel (1) mit $n = 13$ und $K' = 0,61$. Letzterer Wert lässt sich aus der Formel $\log K' = A + \text{BH}_0$ ²⁾ mit Hilfe der für Guaj-azulen gefundenen Konstanten $A = 5,17$;

¹⁾ Diese Bemerkung gilt für alle Verteilungsversuche von Gemischen, die mit Hilfe von kolorimetrischen Messungen verfolgt werden.

²⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, Helv. **32**, 580 (1949).

$B = 1,91$ leicht berechnen. Die erhaltenen $T_{n,r}$ -Werte wurden mit 6,96 (der Summe der optischen Dichten aller Fraktionen der experimentellen Kurve) multipliziert, um einen vergleichbaren Masstab zu gewinnen.

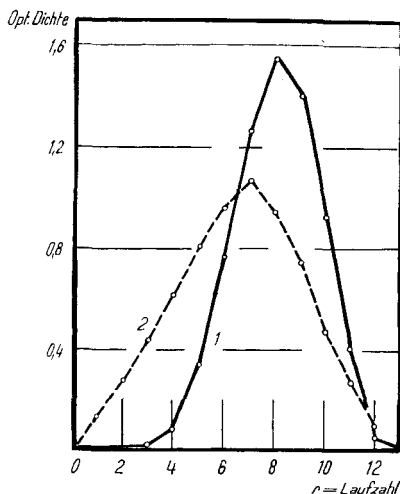


Fig. B.

Reinheitsprüfung des Guaj-azulen-Präparates G_1 .

Kurve 1: Berechnet für $K' = 0,61$ (Guaj-azulen).

Kurve 2: Unreines Guaj-azulen (Präparat G_1).

Als hauptsächlichste Verunreinigung kommt nach Fig. B Azulen A in Frage. Auf eine weitere Reinigung dieses Guaj-azulen-Präparates wurde verzichtet.

Aufarbeitung der Fraktionen 9–20.

Die Fraktionen 9–11 enthielten 21 mg, die Fraktionen 12–20 19 mg Material. Spektren und Trinitrobenzolate zeigen, dass es sich um Gemische handelt. Diese Anteile wurden deshalb nicht näher untersucht.

b) Systematische Verteilung: 45 Stufen.

440 mg Azulen-Gemisch (Dehydrierung 2 l. c., S. 2144)

je 10 cm³ H₂SO₄ 46,1-proz., $H_0 = -2,83$

je 10 cm³ Toluol

Die Dauer des Versuches betrug 4 Tage, und es zeigte sich später, dass wohl infolge von Autoxydation ein relativ grosser Teil der Azulene verloren worden war. Zur präparativen Aufarbeitung wurden jeweils 2–3 Fraktionen zusammengegeben, die Azulene daraus isoliert und in die Trinitrobenzolate übergeführt (vgl. Tabelle B).

Tabelle B gibt die Schmelzpunkte der Trinitrobenzolate nach einmaligem Umkrystallisieren wieder. Die Fraktionen 4–12 enthalten das Azulen A. Das Trinitrobenzolat gab mit dem früheren Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung. Die nächsten Fraktionen dürften ein Gemisch von Azulen A und Guaj-azulen sein. In den Gefässen 21–26 ist vorwiegend Guaj-azulen angereichert, während am Schluss wieder, allerdings nur in geringer Menge, ein Azulen mit hohem Schmelzpunkt des Trinitrobenzolates vorhanden ist. Die Schmelzpunkte der Trinitrobenzolate konnten durch Umkrystallisieren nicht mehr wesentlich erhöht werden.

Tabelle B.

Fraktion Nr.	Menge Azulen in mg	Smp. der Trinitrobenzolate	Misch-Smp. mit Guaj-azulen-trinitrobenzolat (Smp. 148 ^o)
3—5	17	140—142	136—137
6—7	9	147	
8—10	24	144—145	
11—12	17	141—143	
13—14	23	138—140	
15—17	18	130—133	
18—20	29	130—132	130—134
21—23	23	133—135	136—139
24—26	17	133—135	136—139
27—29	24	125—126	
30—31	12	124—125	
32—33	13	127—128	
34—35	9	132—134	
36—38	9	137—138	131—132

a) Azulen-A-haltige Fraktionen.

b) Guaj-azulen-haltige Fraktionen.

Es wurden folgende Bandenspektren bestimmt:

Fr. 8—10: 707 f, 675 s, 638 m, 612 s, 585 m, 561 s, 539 s.

Fr. 21—23: 735 f, 699 s, 662 f, 632 s, 604 f, 578 s, 556 s.

Fr. 30—31: 736 ms, 700 ss, 664 f, 636 s, 607 f, 580 s, 536 s.

Fr. 36—38: 736 m, 700 ss, 664 mf, 636 s, 607 f, 580 s, 536 s.

Guaj-azulen. Die Trinitrobenzolate der Fr. 21—26 wurden wiederholt aus Feinsprit umkristallisiert, der Schmelzpunkt liess sich jedoch nicht über 137^o erhöhen.

28 mg dieses Trinitrobenzolates wurden darauf an 11 g Aluminiumoxyd (Akt. I—II) chromatographiert und die einzelnen Fraktionen erneut in die Trinitrobenzolate übergeführt.

Chromatogramm.

Fraktion	Lösungsmittel	Eluat mg	Smp. des Trinitrobenzolates (umkristallisiert)	Misch-Smp. mit Guaj-azulen-Trinitrobenzolat (Smp. 147—148 ^o)
1	Petroläther	1,5	147—148	147—148
2	Petroläther	3	147—148	147—148
3	Petroläther	4	141—142	
4	Petroläther	1	140	
5	Benzol	3	144—144,5	125—127

Die Trinitrobenzolate aus den Fraktionen 1 und 2 haben nun den gleichen Schmelzpunkt wie Guaj-azulen-Trinitrobenzolat. Ihr Mischschmelzpunkt mit diesem zeigt keine Depression. Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren war mit dem des Guaj-azulens identisch.

Offenbar liegt jetzt reines Guaj-azulen-Trinitrobenzolat vor. Auf eine Spaltung der Additionsverbindung und die Charakterisierung des freien Azulens wurde wegen der geringen vorhandenen Menge verzichtet.

Azulen A. 89 mg Trinitrobenzolate (Smp. 140—147^o) aus den Fraktionen 3—12 wurden an 16 g Aluminiumoxyd (Akt. I—II) chromatographiert. Auch hier konnten die Schmelzpunkte der Präparate um einige Grade erhöht werden (Präparat A₂) und liegen nun sehr nahe an dem des reinsten Azulens A.

Die fraktionierte Verteilung zwischen Schwefelsäure und Toluol hat sich, wie den erzielten Resultaten zu entnehmen ist, vor allem als analytische Methode sehr gut bewährt. Es konnte relativ leicht ein guter Einblick in die Zusammensetzung des Dehydrierungsgemisches erhalten werden. In präparativer Hinsicht waren dagegen die Resultate weniger günstig, teilweise wegen der recht grossen Materialverluste, teilweise weil die K'-Werte der anwesenden Azulene wohl etwas nahe beieinander lagen, so dass keine genügende Auftrennung stattfand.

Auftrennung des Dehydrierungsgemisches durch systematische Chromatographie.

Als weitere Methode untersuchten wir die Chromatographie der Azulene an relativ sehr grossen Mengen von Aluminiumoxyd.

500 mg Azulen-Gemisch (Dehydrierung 3 l. c. S. 2144) wurden in Petroläther-Lösung an der jeweils 100—1000fachen Menge Aluminiumoxyd der Aktivität I und I—II systematisch nach folgendem Schema chromatographiert:

Tabelle C.

A 1	55 mg	}	Ba 1	5 mg	}	→ 1,4-Dimethyl-azulen		
2	40 mg		2	9 mg		Ca 1	4 mg	} → Da 1 4 mg 2 10 mg 3 3 mg } Guaj-azulen
		3	12 mg	2	6 mg+			
		4	23 mg	3	5 mg+			
			5	12 mg+				
3	51 mg	}	Bb 1	33 mg	}	Cb 1	5 mg	} → Da 1 4 mg 2 10 mg 3 3 mg } Guaj-azulen
4	52 mg		2	35 mg+		2	7 mg	
5	40 mg					3	5 mg	
				4	11 mg+			
			3	25 mg	}	Cc 1	8 mg+	} Azulen A
			4	32 mg		2	12 mg	
6	30 mg+			3		8 mg		
7	43 mg+							
8	45 mg							

Die mit + bezeichneten Fraktionen A 6, 7, Ba 5, Bb 2, Ca 2, 3, Cb 4 und Cc 1 wurden nicht weiter untersucht.

Mengen Al_2O_3 : Chromatogramm A: 42 g Al_2O_3 , Akt. I—II; Ba: 100 g Al_2O_3 , Akt. I; Bb: 50 g Al_2O_3 , Akt. I; Ca: 50 g Al_2O_3 , Akt. I; Cb: 60 g Al_2O_3 , Akt. I; Cc: 100 g Al_2O_3 , Akt. I; Da: 16 g Al_2O_3 , Akt. I—II.

Fraktion Ba 1: Das Absorptionsmaximum (*Beckman*) liegt bei 660 μ . Trinitrobenzolat Smp. 168—170°. Möglicherweise liegt 1,4-Dimethyl-azulen vor, das sich durch Abspaltung der Isopropyl-Gruppe gebildet haben könnte.

Guaj-azulen.

Fraktionen Da 1—3: Die Trinitrobenzolate schmolzen bei 145—147°. Durch Spaltung derselben an Aluminiumoxyd konnte kristallisiertes Guaj-azulen (Smp. 29,5°) erhalten werden. Der Schmelzpunkt des natürlichen Guaj-azulens betrug 30,5°. Von diesem Produkt wurde ein Infrarotspektrum aufgenommen, das die Übereinstimmung mit natürlichem Guaj-azulen bestätigte¹⁾.

In der Tabelle D sind die Eigenschaften des natürlichen mit denen des synthetischen Guaj-azulens verglichen:

Tabelle D.

	Natürliches Guaj-azulen	Synth. Guaj-azulen
Smp.	30,5°	29,5°
Smp. des Trinitrobenzolates	149°	148—149°
Absorptionsmaximum . .	605 $m\mu$	605 $m\mu$
Infrarotspektrum	vgl. ¹⁾	identisch mit dem des natürlichen Guaj-azulens
Bandenspektrum ($m\mu$) . .	732 f, 699 s, 661 f, 631 s, 603 f, 577 s, 556 s	734 f, 699 s, 662 f, 632 s, 604 f, 578 s, 556 s

Fraktion A 8 gab nach erneutem Chromatographieren ein Trinitrobenzolat vom Smp. 137—137,5°, das in Mischung mit den Trinitrobenzolaten aller übrigen Azulene eine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte.

Spektrum: 727 m, 694 ss, 654 m, 598 f, 551 f.

Das Präparat wurde nicht weiter untersucht.

Azulen A.

Fraktionen Cc 2 und 3: Trinitrobenzolate Smp. 150,5—151°, der durch Umkrystallisieren auf 151—151,5° erhöht werden konnte. Es liegt das reine Trinitrobenzolat von Azulen A vor.

Über die Konstitution von Azulen A.

Aus der systematischen Verteilung über 20 Stufen (Fig. A) ging zweifelsohne hervor, dass der Hauptbestandteil des Dehydrierungsgemisches ein Azulen war, dessen $H_0(K'=1)$ -Wert bei etwa -3 lag.

¹⁾ *Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner*, *Helv.* **32**, 284 (1949).

Die Aufarbeitung der Fraktionen 1–3 dieser Verteilung führte zu einem Trinitrobenzolat vom Smp. 147–148°, welches einem flüssigen Azulen (vorläufig A genannt) $C_{15}H_{18}$ entsprach.

Mit diesem Präparat (A) führten wir vorerst eine Bestimmung des $H_0(K'=1)$ -Wertes durch. Ungefähr 2–3 mg¹ des Präparates A_1 wurden in je 10 cm³ Toluol und je 10 cm³ Schwefelsäure (42,3-, 45,2-, 47,8- und 50,5-proz.) bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt. Die Schichten wurden getrennt und darauf die Schwefelsäure-Schicht mit jeweils 50 cm³ Wasser verdünnt und mit 10 cm³ Toluol extrahiert. Von jeder Toluol-Lösung wurde die optische Dichte (Beckman-Photometer, 580 m μ) bestimmt (vgl. Tabelle E).

Tabelle E.

Präparat	H_0	Optische Dichte Toluol-Schicht	Optische Dichte Schwefels.-Schicht	K'	log K'
A 1	-2,49	0,247	0,03	8,26	0,917
	-2,73	0,11	0,043	2,557	0,408
	-3,01	0,104	0,138	0,753	-0,123
	-3,30	0,062	0,15	0,413	-0,384
A 2	-2,88	0,128	0,073	1,753	0,244
	-3,11	0,068	0,105	0,647	-0,189

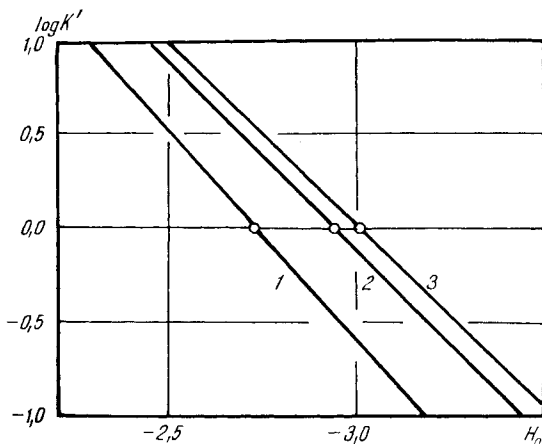


Fig. C.

Bestimmung von H_0 ($K' = 1$) von Azulen A.

Kurve 1: Guaj-azulen. Kurve 2: Azulen A; Präparat A_1 .

Kurve 3: Azulen A; Präparat A_2 .

In Fig. C sind die erhaltenen Werte eingetragen. $H_0(K'=1)$ für das Präparat A_1 wurde daraus graphisch als -2,94 ermittelt. Das Präparat wurde nun mit 47,2-proz. Schwefelsäure ($H_0 = -2,93$)

¹) Es ist nicht nötig das Azulen genau zu wägen, da nur das Verhältnis der beiden Schichten bestimmt wird.

verteilt (Fig. D, Kurve 1). Aus dem Vergleich mit der für $K' = 1$ berechneten Kurve (3; Fig. D) geht hervor, dass das Präparat A_1 noch nicht einheitlich ist. Die Kurve 1 zeigt eine Ausbuchtung, die auf die Anwesenheit eines Azulens mit $H_0(K' = 1) > -2,93$ hinweist

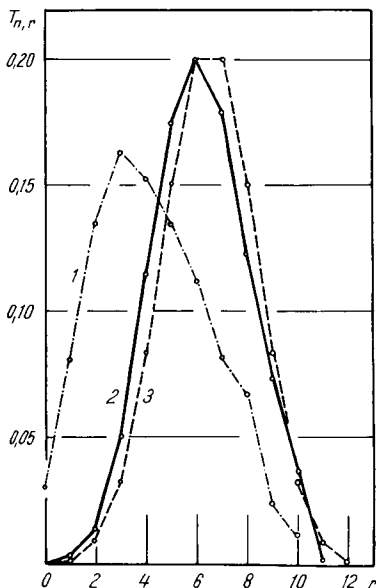


Fig. D.

Reinheitsprüfung von Azulen A.
Kurve 1: Präparat A_1 (unrein).
Kurve 2: Präparat A_2 (praktisch rein).
Kurve 3: Berechnet für $K' = 1$.

Von dem durch systematische Chromatographie erhaltenen Präparat A_3 des Azulens A, das auf Grund des Schmelzpunktes des Trinitrobenzolates (151^0) noch etwas reiner als A_2 sein dürfte, wurde ein Infrarot-Spektrum (Fig. E) aufgenommen. Sowohl das Infrarot-Spektrum¹⁾ als auch das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich und der $H_0(K' = 1)$ -Wert von $-3,01$ sind mit der Annahme vereinbar, dass das Azulen A 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII) darstellt.

Absorptionsbanden im Sichtbaren:

Azulen A	Gef.: 707, 675, 638, 612, 585, 561, 539 $m\mu$
1,4,6-Trisubst. ²⁾	Ber.: 705, 673, 638, 613, 584, 563, 541 $m\mu$

Die Annahme, dass 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII) vorliegt, ist auch auf Grund der Herstellungsweise die wahrscheinlichste. Dieses Azulen könnte sich über die Zwischenprodukte IV oder VI gebildet haben. Dass der Benzol-Kern des 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-

¹⁾ Das Infrarot-Spektrum wurde von Dr. Hs. H. Günthard aufgenommen und interpretiert.

²⁾ Ber. aus den Einzel-Inkrementen.

(z. B. Guaj-azulen, $H_0 = -2,71$). Wahrscheinlich wurde infolge dieser Verunreinigung der $H_0(K' = 1)$ -Wert etwas zu hoch gefunden. In der daraufhin verwendeten Schwefelsäure ist nun $K' \sim 3$ (statt 1), so dass das Maximum bereits zwischen der 3. und 4. Fraktion liegt.

Mit dem reineren Präparat A_2 wurde der $H_0(K' = 1)$ -Wert in gleicher Weise bestimmt (Tabelle E, Fig. C). Der graphisch ermittelte Wert ist $-3,01$ (47,8-proz. H_2SO_4). Die Verteilung mit Schwefelsäure dieser Konzentration gibt nun eine Kurve (Fig. D, Kurve 2), die mit der für $K' = 1$ berechneten theoretischen Kurve weitgehend übereinstimmt. Die Kurve ist nur noch etwas verschoben. Das Präparat A_2 ist demnach praktisch reines Azulen A. Es zeigt folgendes Absorptionsspektrum (Loewe-Schumm) (in $m\mu$): 707 f, 675 s, 638 m, 612 s, 585 m, 561 s, 539 s.

indans (III, V) an diesen Stellen die grösste Reaktionsfähigkeit mit Diazo-essigester besitzt, ist vielleicht überraschend. Andererseits ist zuzugeben, dass wir heute noch recht wenig Sichereres über die Faktoren wissen, welche diese *Buchner*'sche Reaktion leiten.

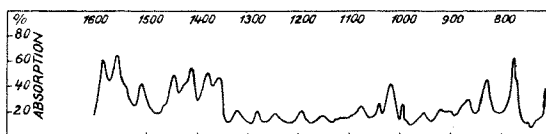
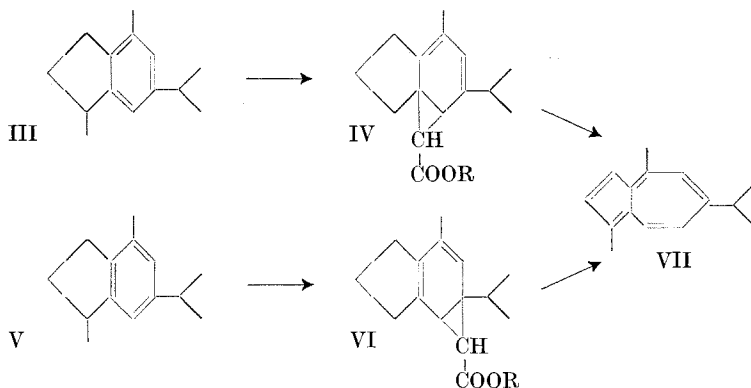


Fig. E.

Infrarot-Absorptionsspektrum von Azulen A (1,4-Dimethyl-6-isopropyl-azulen).



Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Diskussion der Resultate und Zusammenfassung.

Das aus 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (I) nach der Diazoessigester-Methode erhältliche Azulene-Gemisch ist recht komplex. Es enthält z. B. wahrscheinlich Spuren von 1,4-Dimethyl-azulen; der Hauptbestandteil scheint ein vorläufig Azulene A genanntes Azulene, wohl 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (VII), zu sein. Dieses ist allerdings nur mit Mühe rein zu erhalten. Von den sonst noch vorhandenen weiteren Bestandteilen konnte nur Guaj-azulen (II) auf dessen Nachweis besonders hingearbeitet wurde und dessen physikalische Eigenschaften im voraus bekannt waren, in sehr kleiner Menge, aber einwandfrei nachgewiesen werden.

Die erste Synthese dieses wichtigen natürlichen Azulens ist damit gelungen. Als Beweis für die Konstitution des Guaj-azulens kann jedoch diese Synthese infolge der äusserst geringen Ausbeuten und der mannigfachen Nebenprodukte kaum gewertet werden. Eine einfachere und klarere Synthese bleibt demnach erwünscht.

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