

Reaktionen am Longifolen

VON ROLAND MAYER und KARL-HEINZ STAROSTA²⁾

Inhaltsübersicht

Weitere Methoden zur Reindarstellung und Oxydation des Longifolens und die Überführung der α -Longiforsäure in 4,8-Dimethyl-azulen werden beschrieben. Durch Einwirkung von Diazo-essigester und oxydativen Abbau konnte ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer Methylen-Gruppierung im Longifolen erbracht werden.

Obwohl das kürzlich von uns¹⁾ zu etwa 6,5% als Bestandteil des chinesischen Terpentins festgestellte Sesquiterpen Longifolen in den Nachläufen der Pinen-Destillation³⁾ zur Verfügung steht, kann es bisher kaum veredelt und sinnvoll abgesetzt werden. Wir untersuchten daher nochmals Reaktionen am Longifolen und möchten zunächst über die Oxydation und den Abbau berichten.

Das Longifolen ist in ätherischen Ölen weitverbreitet und besonders im Terpentinsöl der in Indien vorkommenden Kiefer *Pinus longifolia* bis zu 20% enthalten⁴⁾. Darüber hinaus findet es sich in den Ölen von 16 weiteren *Pinus*-Arten und in 4 anderen Terpentinsölen⁵⁾.

Die Aufklärung seiner Struktur hat zahlreiche Forschergruppen beschäftigt.

¹⁾ 2. Mittel.: R. MAYER, K.-H. STAROSTA u. W. STEUER, *Naturwiss.* **46**, 558 (1959).

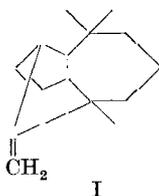
²⁾ K.-H. STAROSTA, teilweise Dissertation, TH Dresden, experimentell abgeschlossen Sept. 1959.

³⁾ Die Pinen-Nachläufe wurden gemeinsam mit dem VEB Chemische Fabrik Finowtal untersucht.

⁴⁾ J. L. SIMONSEN, *J. chem. Soc. [London]* **117**, 570 (1920); G. DUPONT, *Ann. Chimie [10]* **1**, 184 (1924).

⁵⁾ Über Vorkommen seit 1952 vgl. N. T. MIROV u. P. M. ILOFF, *J. Amer. pharmac. Assoc. Sci.*, Ed. **41**, 673 (1952); **42**, 46, 464 (1953); **43**, 13, 373, 378, 738, 742 (1954); J. D. BRIASCO u. J. MURRAY, *J. appl. Chem.* **2**, 187 (1952); H. H. ZEISS u. M. ARAKAWA, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1653 (1954); R. E. CORBETT u. L. C. K. WONG, *J. Sci. Food Agric.* **6**, 739 (1955).

Von der SIMONSENSchen 6-Ringformel mit einer Vinyl-Gruppe⁶⁾, die lange als in großen Zügen richtig galt, führte der Weg zu der 1954 von G. OURISSON, P. NAFFA und Mitarb.⁷⁾ aufgestellten und bereits 1953 von R. M. MOFFETT und D. ROGERS⁸⁾ nach röntgenographischen Untersuchungen angenommen tricyclischen 6-7-5-Ringformel (I) mit einer Methylen-Gruppe. Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Umwandlungen sind mit einem Longifolen ausgeführt, dem, wie die



Oxydationen zeigen, die Formel I zugrunde liegt und das in dem natürlichen Isomeren-Gemisch zu etwa 65% enthalten ist. Über isomere Longifolene berichten wir später.

Oxydationsprodukte

Bei verschiedenen Oxydationen des Longifolens isolierten wir das bereits seit 1954⁷⁾ bekannte farblose Longicamphenylon (II) $C_{14}H_{22}O$. Auch wir konnten kein Oxim, Semicarbazon oder Hydrazon und kein Umsetzungsprodukt mit Methyl-magnesiumjodid erhalten, die im IR-Spektrum bei 1740 cm^{-1} sichtbare Carbonylgruppe aber glatt mit $LiAlH_4$ zur Hydroxyl-Gruppe (Verbindung III) reduzieren. II erwies sich als überraschend stabil gegen Kaliumpermanganat und Selendioxyd. Das Fehlen einer carbonylbenachbarten Methylengruppe wurde auch dadurch bestätigt, daß wir keine Benzal-Verbindung und keine Umsetzung mit Oxalsäure-diäthylester erhalten konnten. Mit Natriumamid erfolgte, wie im experimentellen Teil näher aufgeführt, glatte Ringaufspaltung unter Säureamid-Bildung (IV).

Bei der Oxydation des Longifolens mit Chromsäureanhydrid bzw. Bichromat entstand ein Säuregemisch V, das durch Veresterung mit Diazomethan in einen festen Methylester vom Schmp. $54,5-55^\circ$ und einen flüssigen Ester zu trennen war, und aus denen nach Verseifung und fraktionierter Kristallisation aus Ameisensäure neben der schon bekann-

⁶⁾ J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. (London) **117**, 570 (1920); **123**, 2642 (1923); A. E. BRADFIELD, E. M. FRANCIS u. J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. (London) **1934**, 188.

⁷⁾ G. OURISSON, P. NAFFA u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France, Mem. 5 **21**, 1075, 1115, 1410, 1415 (1954).

⁸⁾ R. M. MOFFETT u. D. ROGERS, Chem. and Ind. **1953**, 916.

ten Longifolsäure (Va) vom Schmp. 153–154° (aus dem flüssigen Ester) auch eine Isolongifolsäure (Vb) vom Schmp. 135,5–137° (aus dem festen Ester) zu isolieren war, die als Anilid charakterisiert wurde. Durch Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid war der Methylester in Isolongifolol (VI) zu überführen. Zur weiteren Charakterisierung setzten wir den Isolongifolsäure-methylester mit Phenyl-magnesiumbromid um und erhielten das erwartete Carbinol VII $C_{22}H_{32}O_2$.

$C_{15}H_{22}R$	I: $R = C=CH_2$
	II: $R = C=O$
	III: $R = CH-OH$
	IV: $R = HCONH_2$
	Va, Vb: $R = CH-CO_2H$
	VI: $R = CH-CH_2-OH$
	VII: $R = CH-C(OH)(C_6H_5)(OCH_3)$
	VIII: $R = CO-CO$
	IX: $R = (CO_2H)_2$

Das erstmalig von SIMONSEN bei Oxydationsreaktionen beschriebene und Longidion (VIII) genannte gelbe Diketon $C_{15}H_{22}O_2$ wurde lange Zeit als Reaktionsprodukt einer Verunreinigung des Longifolens angesehen. Es steht aber heute außer Zweifel, daß es sich dabei um ein Oxydationsprodukt des Longifolens selbst handelt.

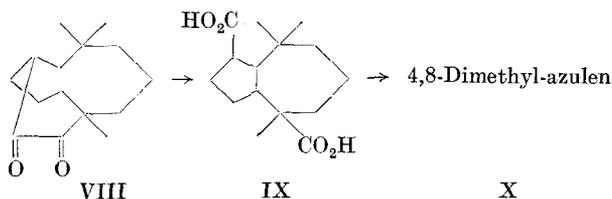
Wir haben dieses Diketon VIII nach einem abgewandelten Verfahren in größerer Menge hergestellt und eingehend untersucht, da es uns besonders zur Ringaufspaltung geeignet erschien.

Am überraschendsten ist mit C_{15} die Bruttoformel von VIII, das gegen Wasserstoffperoxyd in sodaalkalischer Lösung unbeständig ist und, wie schon bekannt, zu einer Dicarbonsäure $C_{15}H_{24}O_2$, der α -Longiforsäure (IX) spaltet, die wir auch durch direkte Peressigsäure-Oxydation des Longifolens (I) erhalten konnten.

4.8-Dimethyl-azulen

Unter der Voraussetzung, daß die Formel I für das Longifolen und die sich daraus für das Diketon VIII und die α -Longiforsäure IX ableitenden richtig sind, sollte IX zu einem Azulen dehydrierbar sein.

Bei Beginn unserer Arbeiten war die Dehydrierung des Longifolens oder eines Spaltproduktes zu Azulenen nicht bekannt. Wir untersuchten daher eingehend die Dehydrierung der Dicarbonsäure IX und stellten als Umwandlungsprodukt 4,8-Dimethyl-azulen (X) fest. Mittler-



weile haben aber bereits KUBOTA und OGURA⁹⁾ über die Isolierung dieses Azulens als Pikrat in einer Kurzmitteilung berichtet, so daß wir nur auf den experimentellen Teil verweisen möchten.

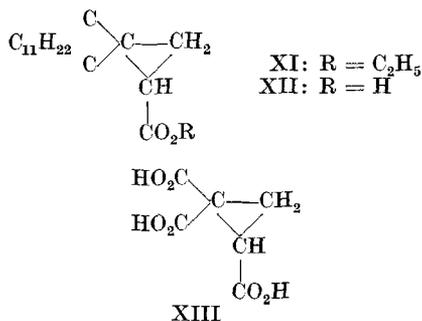
Durch diese Überführung des Longifolens (I) in Dimethyl-azulen (X) sind 12 der 15 C-Atome des Longifolens durch chemische Reaktionen direkt bewiesen.

Wir konnten nun zudem durch chemischen Abbau auch einen direkten Beweis für die Methylen-Gruppierung erbringen.

Weiterer Beweis für die Methylen-Gruppe

Da in der Vergangenheit gerade die Doppelbindung als besonders reaktionsfähige Stelle des Longifolens eingehend untersucht und als in einer Vinylgruppe stehend angenommen wurde, war die Formulierung einer Methylen-Gruppierung im Longifolen durch OURISSON und Mitarb. besonders überraschend. Diese Annahme wurde vor allem durch den Nachweis eines Monoketons in den Oxydations-Produkten des Longifolens gestützt.

In Anlehnung an ähnliche Reaktionen in der Camphen-Reihe¹⁰⁾ haben wir nun Longifolen mit Diazo-essigsäure-äthylester behandelt und glatt den Cyclopropanester XI erhalten, der sich zu einem Säuregemisch XII hydrolysieren ließ und der genau zur Hälfte einen in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydierbaren Anteil enthält.



⁹⁾ T. KUBOTA u. I. OGURA, Chem. and Ind. 1958, 951.

¹⁰⁾ E. BUCHNER u. W. WEIGAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 759 (1913).

Aus den Oxydationsprodukten ließ sich Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (XIII) isolieren, die mit einem authent. Material identisch war und nur aus einer Methylen-Gruppierung ableitbar ist.

Über die gegen Oxydationsmittel überraschend stabile und im Diazoessigester-Umsetzungsprodukt zu 50% enthaltene Säure berichten wir im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Longifolen-Isoomerisierung.

Beschreibung der Versuche

Reinigung des „Longifolens“ und Abtrennung eines Produktes, dem die Formel I zugrunde liegt

a) chromatographisch

Der aus chinesischem Terpentinöl durch Fraktionierung erhaltene und bei 124–127°/15 Torr siedende Anteil wurde zunächst zweimal über Natrium destilliert, dann nochmals fraktioniert und anschließend eine Lösung des rohen Longifolens in Petroläther an Al_2O_3 mit Petroläther fraktioniert chromatographiert. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Öl destillierte man nochmals über Natrium und erhielt ein farbloses, leicht viskoses Öl vom Sdp. 122°/13 Torr. d_{25}^{25} 0,9278; n_D^{25} 1,4982; α_D^{25} + 37°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,3) ber.: C 88,16; H 11,84;
gef.: C 87,60; H 11,72.

b) über das Hydrochlorid (Longibornylchlorid).

50 g Rohlongifolen löste man in 20 cm^3 Chloroform und behandelte 3 Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisierte das Hydrochlorid im Eisschrank in langen Nadeln. Ausb. 65% d. Th.; Schmp. 59° (aus Äthanol); $(\alpha)_D$ + 8° in Chloroform.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{Cl}$ (240,8) ber.: C 74,80; H 10,46; Cl 14,73;
gef.: C 74,83; H 10,26; Cl 15,10.

Zur Verseifung des Hydrochlorids wurden 90 g mit einer Lösung von 30 g Natrium in 300 cm^3 Glykol behandelt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser ließ sich das Rohlongifolen abtrennen und durch fraktionierte Destillation über Natrium reinigen. Sdp. 121–122°/13 Torr.

d_{25}^{25} 0,9277; n_D^{25} 1,4984; α_D^{25} + 31,2

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (204,3) ber.: C 88,16; H 11,84;
gef.: C 87,77; H 11,86.

Das IR-Spektrum des so erhaltenen Longifolens stimmte mit dem Spektrum des chromatographisch erhaltenen vollständig überein. Alle weiteren Umsetzungen wurden mit einem nach a) oder b) erhaltenen Longifolen durchgeführt.

Oxydation des Longifolens (I)

a) mit Natriumbichromat: Wie üblich durch Oxydation von 200 g Longifolen (I) mit 600 g in 1400 cm^3 Wasser und 1000 cm^3 Eisessig gelöstem Natriumbichromat und 395 cm^3 konz. Schwefelsäure, die während 4 Stunden und intensiver Außenkühlung zugegeben wurde. Es folgte dann nach Verdünnen mit 2 Liter Wasser mittels Natriumcarbonats die Trennung in Neutralanteile und saure Produkte.

Neutralanteil: Durch fraktionierte Destillation konnten im Vorlauf unumgesetztes Longifolen (I) und danach 16 g Longicamphenylon (II) bei 130–135°/4 Torr erhalten werden. Im Kolben verblieben unter anderem 15 g gelbes Longidion (VIII). Zur chromatographischen Trennung wurden die Neutralanteile in Petroläther gelöst und über eine Aluminiumoxyd-Säule gegossen. Bei weiterer Zugabe von Petroläther enthielten die ersten Fraktionen unumgesetztes Longifolen (I), die weiteren etwa 18 g farbloses Longicamphenylon (II). Unter Verwendung von Petroläther/Benzol (1:1) ließ sich die in der Säule gut sichtbare gelbe Zone eluieren, aus der etwa 15 g gelbes Longidion (VIII) kristallin zu erhalten waren.

Saure Anteile: Die nur langsam kristallisierenden sauren Anteile erwiesen sich als Säuregemisch. Ausb. 140 g.

b) mit Chromsäure: Wie vorstehend, aber unter Verwendung von 200 g Chromsäure in 200 cm³ Wasser und 100 g Longifolen (I) in 500 cm³ Eisessig. Temp. 40–50°; Oxydationsdauer 4 Stunden. Aufarbeitung, wie vorstehend angegeben, mit etwa entsprechender Ausbeute.

c) mit Peressigsäure: 40 g Longifolen (I) wurden in 70 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, bei 70–80° mit einer Lösung von 65 cm³ 30proz. Wasserstoffperoxyd in 100 cm³ Eisessig behandelt und danach das Gemisch noch 25 Stunden bei 80° gerührt.

Nach Verdünnen mit 2 Liter Wasser und Zugabe von 400 cm³ Petroläther (40–60°) schieden sich nach 3tägigem Stehen bei 5° an der Grenzschicht 5 g α -Longiforsäure (IX) ab. Danach wurde, wie oben unter a) angegeben, in neutrale und saure Anteile getrennt. Die Aufarbeitung des Neutralanteiles erfolgte chromatographisch wie unter a) beschrieben.

Longicamphenylon (II)

Aus den oben beschriebenen Neutralprodukten der Oxydation des Longifolens (I) mit Chromsäure, Natriumbichromat oder Peressigsäure. Trennung wie oben angeführt. Aus 200 g Longifolen waren so etwa 16 g Longicamphenylon (II) zu erhalten. Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 49–50° (aus wäßrigem Äthanol). Sdp.₄ 130–135°.

Das Monoketon II ist beständig gegen Kaliumpermanganat und Selendioxyd in essigsaurer Lösung und bildet kein Oxim, Semicarbazon, Phenylhydrazon, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Benzaldehyd-Kondensat oder Oxalester-Produkt. Carbonylgruppe im IR-Spektrum bei 1740 cm⁻¹.

C₁₄H₂₂O (206,3) ber.: C 81,49; H 10,75;
gef.: C 82,05; H 11,13;
C 81,85; H 10,75.

Mol-Gew. (ebull., Benzol) gef.: 190 ± 5%.

Longicamphenylol (III)

Aus Longicamphenylon (II) wie üblich mit Lithiumaluminiumhydrid in absol. ätherischer Lösung. Ausbeute nahezu quantitativ. Farblose Kristalle vom Schmp. 78,5–80,5 (aus Methanol)

C₁₄H₂₄O (208,3) ber.: C 80,71; H 11,61;
gef.: C 80,64; H 11,60.

Säureamid IV⁹) aus Longicamphenylon (II) und Natriumamid

In 40 cm³ absol. Xylol gelöste 2,5 g Longicamphenylon (II) versetzte man vorsichtig mit 0,7 g hochproz. Natriumamid und erwärmte noch 5 Stunden am Rückfluß. Auf-

arbeitung wie üblich durch Zersetzen mit Eiswasser und chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd und Eluieren mit Äther. Schmp. 115,5–116,5° (aus Petroläther).

$C_{14}H_{25}ON$ (223,4) ber.: N 6,27; gef.: N 6,53.

Rohe Longifolsäuren V

Das durch Oxydation von Longifolen (I) mit Chromsäureanhydrid bzw. Natriumbichromat erhaltene Säuregemisch wurde aus Ameisensäure bis zu einem Schmp. von etwa 127–130° (unscharf) umkristallisiert, wonach die Säuren mit Brom in Chloroformlösung keine Entfärbung zeigten und sich auch gegen Tetranitro-methan als gesättigt erwiesen.

$C_{14}H_{23}COOH$ (236,3)

Mol-Gew. (durch Titration) gef.: 235.

Methylester: Durch Veresterung des obigen Säuregemisches mit ätherischer Diazomethanlösung.

a) fester Methylester: Schmp. 54,5–55,5° (aus Methanol); Sdp.₁₃ 160–162°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250,4) ber.: C 76,75; H 10,46;
gef.: C 75,97; H 10,71.

b) flüssiger Methylester: Sdp.₁₃ 156–158°.

Longifolsäure (Va)

Aus dem flüssigen Methylester durch 4stündiges Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Schmp. 153–154° (aus Äthanol-Wasser).

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,3) ber.: C 76,22; H 10,24;
gef.: C 75,81; H 9,93;
75,73; 10,05.

Methylester: Identisch mit dem oben unter b) beschriebenen flüssigen Methylester.

Iso-longifolsäure (Vb)

Aus dem festen Methylester vom Schmp. 54,5–55,5° durch 6stündiges Verseifen mit methanolischer Kalilauge. Schmp. 135,5–137° (aus Ameisensäure); $(\alpha)_D + 19^\circ$ (in Methanol).

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,3) ber.: C 76,22; H 10,24;
gef.: C 75,91; H 9,94.

Anilid: Aus dem mit Thionylchlorid und Vb erhaltenen Säurechlorid nach Umsatz mit benzolischer Anilinlösung. Schmp. 164–165° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{29}ON$ (311,5) ber.: N 4,50; N 4,56.

Methylester: identisch mit dem festen Methylester, der durch Veresterung der rohen Longifolsäuren V erhalten wurde. Schmp. 54,5–55,5° (aus Methanol).

Iso-longifolol (VI)

Aus 2,5 g Isolongifolsäure-methylester wie üblich mit $LiAlH_4$. Ausbeute 2 g (98% d. Th.) Schmp. 114–115° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{26}O$ (222,4) ber.: C 81,02; H 11,79;
gef.: C 80,90; H 11,87.

Umsetzung des Isolongifolsäure-methylesters mit Phenyl-magnesiumbromid (Carbinol VII)

Zu 30 cm³ absol. Äther wurden 0,3 g Magnesiumspäne gegeben und dazu langsam eine Lösung von 2 g Brom-benzol in absol. Äther eingetropft. Nach beendeter Zugabe wurde zur Vervollständigung der Umsetzung kurz erwärmt und anschließend eine Lösung von 2,5 g Isolongifolsäure-methylester in Äther langsam zugegeben. Diese Lösung blieb 4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Zur Zersetzung des Reaktionsproduktes wurde zunächst mit Wasser und anschließend mit verdünnter Salzsäure behandelt und dann durch mehrfaches Extrahieren mit Äther das entstandene Carbinol VII aus der Lösung entfernt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb eine halb feste Masse zurück, die auf Tontellern abgepreßt und danach aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 117–118°.

C₂₂H₃₂O₂ (328,5) ber.: C 80,41; H 9,82;
gef.: C 80,90; H 9,41.

Longidion (VIII)

a) Aus den oben beschriebenen Oxydationsprodukten des Longifolens (I). Trennung wie dort angegeben. Aus 200 g Longifolen waren 15 g Dion VIII zu isolieren.

b) 150 g Longifolen (I) löste man in 2 Liter Eisessig und 700 cm³ Essigsäureanhydrid und gab innerhalb von 2 Tagen 1000 g Bleioxyd (Mennige) zu. Danach wurde das Gemisch noch 20 Stunden auf 60–70° erwärmt, anschließend überschüssige Essigsäure und Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 g Selendioxyd in 100 cm³ Eisessig 20 Stunden auf 90–100° erhitzt. Die rotbraune Lösung wurde filtriert, mit Wasser verdünnt und das rohe Dion VIII mit Petroläther extrahiert. Die weitere Reinigung erfolgte chromatographisch an Aluminiumoxyd unter Verwendung von Petroläther als Eluatiionsmittel. Ausbeute 40 g (23% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 93–94° (aus Methanol-Wasser).

C₁₅H₂₂O₂ (234,3) ber.: C 76,88; H 9,46;
gef.: C 76,56; H 9,60.

Mono-Oxim: blaßgelbe Nadeln, die bei 160° zu sublimieren begannen und bei 226–227,5° schmolzen.

C₁₅H₂₃O₂M (249,3) ber.: N 5,62; gef.: N 5,71.

Chinoxalin: aus Longidion (VI) und o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung. Blaßbraune Blättchen vom Schmp. 134–135° (aus Methanol).

C₂₁H₂₆N₂ (306,4) ber.: N 9,15; gef.: N 9,38.

c) Aus 20 g Longifolen (I) und 64 g Blei-tetraazetat in 300 cm³ Eisessig. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wie unter b) angegeben. Ausbeute 5 g (30% d. Th.).

α-Longiforsäure (IX)

a) Durch Oxydation von 40 g Longifolen (I) mit Peressigsäure, wie oben angegeben, als Nebenprodukt. Ausbeute 5 g (10% d. Th.).

b) Durch Oxydation des Dions VIII und Vereinigung mehrerer Ansätze: 7 g Longidion (VIII) löste man in 200 cm³ Aceton und 120 cm³ n-Natriumcarbonatlösung und ließ in dieses Gemisch langsam 20 cm³ 30proz. Wasserstoffperoxyd zutropfen. Nach Abdestillieren des Acetons säuerte man an und isolierte die Longiforsäure IX wie üblich. Ausbeute 96–98% d. Th. Schmp. 224–226°.

$C_{15}H_{24}O_4$ (268,3) ber.: C 67,14; H 9,02;
 gef.: C 67,50; H 9,42;
 66,59 9,42.

Mol-Gew. (Titration bzw. auf Dicarbonsäure) gef.: 268,0.

Dimethylester: Durch Veresterung der Säure IX mit Diazomethan. Schmp. 94° (aus Methanol).

$C_{17}H_{28}O_4$ (296,4) ber.: C 68,88; H 9,52.
 gef.: C 68,25; H 9,25.

4,8-Dimethyl-azulen (X)

Jeweils 1 g α -Longiforsäure (IX) vermischte man mit 0,1 g Bariumoxyd, überschichtete mit einer volumenmäßig etwa gleichen Menge weiteren Bariumoxyds und erhitze zunächst vorsichtig am Boden des Reaktionsgefäßes. Danach wurde das gesamte Reaktionsgemisch mit freier Flamme so weit erhitzt, bis ein blauviolettes Öl überdestillierte. Etwa 10 cm³ dieses blauvioletten Öles (aus etwa 50 g α -Longiforsäure IX) wurden dann mit Petroläther an Aluminiumoxyd chromatographiert und die tief blauvioletten Anteile in Cyclohexan aufgenommen und daraus über das Phosphorsäure-Addukt weiter gereinigt und nochmals chromatographiert. Das sichtbare und das ultraviolette Spektrum in Petroläther entsprechen vollständig den in der Literatur für 4,8-Dimethylazulen angegebenen Werten¹¹⁾ (Vergleichswerte in Klammern): 282 (283), 330 (331), 339 (339), 345 (344), 356 (355), 558 (558), 580 (581), 605 (606), 666 (666) [$m\mu$].

Umsetzung des Longifolens (I) mit Diazoessigsäure-äthylester zum Spiro-Ester XI

Wie üblich in mehreren kleinen Ansätzen durch Eintropfen von gleichen Gewichtsmengen Diazo-essigsäure-äthylester und Longifolen (I) zu auf 150–160° erhitztes und mit Kupferpulver versetztes Longifolen. Die Kondensation war jeweils nach 30 Minuten beendet. Nach Vereinigung der Ansätze wurde sodann vom Kupferpulver abfiltriert, das überschüssige Longifolen abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute aus 100 g Longifolen 48 g Spiro-Ester XI. Farbloses, fast geruchloses dickflüssiges Öl vom Sdp. 159–161°/3 Torr. d_{20}^{20} 1,0102; n_D^{20} 1,5002.

$C_{19}H_{30}O_2$ (290,4) ber.: C 78,56; H 10,41;
 gef.: C 78,26; H 10,35.

Mol-Gew. a) ebull. Benzol gef.: $250 \pm 10\%$;
 b) Verseifungszahl gef.: 314, 310.

Spiro-Säure XII

Durch 15stündiges Verseifen am Rückfluß von 30 g Spiro-Ester XI mit überschüssiger 25proz. methanolischer Kalilauge. Ausbeute 25 g (93% d. Th.) Schmp. 193–195° (aus Äthanol bzw. nach Vakuum Sublimation).

XII ist beständig gegen eine Lösung von Brom in Chloroform bzw. Eisessig und gegen wäßrige Kaliumpermanganat-Lösung.

$C_{17}H_{26}O_2$ (262,4) ber.: C 77,80; H 9,99;
 gef.: C 77,97; H 10,36.

¹¹⁾ PL. A. PLATTNER u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **31**, 804 (1948); vgl. **24**, 283 E (1941).

Mol.-Gew. a) ebul. Benzol gef.: $290 \pm 5\%$;

b) Titration gef.: 257.

Methylester: Durch Veresterung von XII mit Diazomethan. Schmp. $64-65^\circ$ (Blättchen aus Methanol).

$C_{18}H_{28}O_2$ (276,4) ber.: C 78,21; H 10,21;

gef.: C 77,96; H 10,16.

Äthylester: siehe XI.

Anilid: Über das mit Thionylchlorid erhältliche Säurechlorid und Anilin in absol. benzolischer Lösung. Schmp. 219° (aus Methanol).

$C_{23}H_{31}ON$ (337,5) ber.: N 4,15; gef.: N 4,37.

Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (XIII)

Durch Oxydation der Spiro-Säure XII mit überschüssigem Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in Anlehnung an Lit.¹⁰). Aufarbeitung und Identifizierung wie dort angegeben. Dabei wurden 50% der eingesetzten Spiro-Säure zurückgewonnen, die jetzt völlig beständig gegen Kaliumpermanganat war.

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie.)*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1959.

*) Neue Anschrift: R. MAYER, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.