

# Über das Lactucin.

(II. Mitteilung.)

Von

**F. Wessely, R. Lorenz und H. Kuhn.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Nach der Festlegung<sup>1</sup> der zuerst von *G. Schenk* und *H. Graf*<sup>1a</sup> aufgestellten Molekularformel  $C_{15}H_{16}O_5$  für das Lactucin, berichtet die vorliegende Arbeit über Versuche, Einblicke in die Konstitution dieses interessanten Naturstoffes zu gewinnen.

Wie bereits *Bauer* und *Brunner*<sup>2</sup> auf Grund eines Verbrauches von Brom festgestellt haben, besitzt Lactucin ungesättigten Charakter. Wir haben Lactucin unter verschiedenen Bedingungen katalytisch hydriert und in allen Fällen ein kristallisiertes Hexahydrolactucin vom Schmp. 184 bis 186° erhalten. Die besten Ausbeuten davon betragen gegen 40%. Die Mutterlaugen enthielten eine glasige Masse, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Diese zeigte ein geringeres Drehungsvermögen, aber ähnliche Analysenzahlen wie das kristallisierte Produkt. Da auch das polarographische Verhalten dem des kristallisierten Hexahydrolactucins sehr ähnlich ist, handelt es sich hierbei wohl um ein Stereoisomerengemisch, dessen Auftreten bei der Hydrierung des optisch aktiven Lactucins durchaus zu erwarten ist. Die Wasserstoffaufnahme bei der Verwendung von Palladiumtierkohle als Katalysator in Eisessig, Methanol oder Wasser verlief rasch und entsprach der für drei Doppelbindungen berechneten Menge. Bei der Hydrierung in Gegenwart von  $PtO_2$  wurden bis zu 3,5 Molen Wasserstoff aufgenommen, jedoch nur ein kristallisiertes Hexahydrolactucin mit den gleichen Eigenschaften und in ähnlicher Ausbeute, wie oben angeführt, isoliert. Bei

<sup>1</sup> 1. Mitt.: Mh. Chem. **82**, 114 (1951).

<sup>1a</sup> Arch. Pharmaz. **275**, 36 (1934).

<sup>2</sup> *K. H. Bauer* und *K. Brunner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 261 (1937).

einer Mikrohydrierung von kristallisiertem Hexahydro-lactucin mit  $\text{PtO}_2$  in Eisessig konnte keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden.

Das Hydro-lactucin ist in Wasser gut löslich und weist neutralen Charakter auf. Der Laugeverbrauch in der Hitze beweist seine Lactonatur. Während die Lactontitration des Lactucins infolge tiefergreifender Veränderungen im Molekül zu keinem eindeutigen Ergebnis führt, läßt sich das kristallisierte Hexahydro-lactucin zur entsprechenden Oxysäure vom Schmp. 164 bis 167° aufspalten. Der Laugeverbrauch ergibt das der aufgestellten Molekularformel entsprechende Äquivalentgewicht.

Das Diacetyl-lactucin nimmt bei der katalytischen Hydrierung gleichfalls die drei Doppelbindungen entsprechende Menge  $\text{H}_2$  auf. Das aus den Hydrierungsprodukten isolierte kristallisierte Diacetyl-hexahydro-lactucin erwies sich mit dem Acetylierungsprodukt des kristallisierten Hexahydro-lactucins als identisch. Die Ausbeuten an kristallisiertem Diacetyl-hexahydro-lactucin sind wohl aus den gleichen Gründen, wie beim Lactucin angegeben, unbefriedigend. In beträchtlicher Menge entsteht daneben ein amorphes Produkt.

Wie bereits in der I. Mitteilung berichtet, haben wir das Lactucin mit einer Reihe von Carbonylreagenzien umgesetzt, aber nicht die erwarteten Derivate erhalten. Somit war die Frage nach der Natur des fünften Sauerstoffes noch offen geblieben. Einen Hinweis auf die Carbonylnatur erbrachten uns die im Rahmen dieser Arbeit orientierend angestellten polarographischen Untersuchungen an Lactucin, Diacetyl-lactucin und hydriertem Lactucin. Einen exakteren Beweis für die Gegenwart einer Carbonylgruppe brachte das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Lactucins. Die Lage des ersten Absorptionsmaximums ( $\log \varepsilon = 4,17$ ,  $\lambda_{\max} = 255 \text{ m}\mu$ ) läßt den Schluß zu<sup>3</sup>, daß das Lactucin ein trisubstituiertes  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton ist, sofern die für die Absorption verantwortliche Gruppierung in einer geraden Kette oder in einem 6- oder 7-gliedrigen Ring steht. Hingegen erscheint die Möglichkeit, daß die Ketogruppe Bestandteil eines 5-gliedrigen Ringes ist, infolge des sonst zu erwartenden hypsochromen Effektes ausgeschlossen. Das Spektrum des Diacetyl-lactucins entspricht im wesentlichen dem des Lactucins ( $\log \varepsilon = 4,17$ ,  $\lambda_{\max} = 253 \text{ m}\mu$ ) und gestattet zufolge seiner besseren Löslichkeit auch die Ermittlung des Nebenmaximums ( $\log \varepsilon = 1,78$ ,  $\lambda_{\max} = 340 \text{ m}\mu$ ). Das Hexahydro-lactucin besitzt die einer isolierten Carbonylgruppe entsprechende Absorptionsbande ( $\log \varepsilon = 1,36$ ,  $\lambda_{\max} = 291 \text{ m}\mu$ ). Den endgültigen Beweis für die Carbonylnatur des fünften Sauerstoffatoms lieferte die Isolierung eines Hexahydro-lactucin-oxims vom Schmp. 210 bis 212°, das in der üblichen Weise aus dem kristallisierten Hexahydro-

<sup>3</sup> A. E. Gillam und T. F. West, J. chem. Soc. London 1942, 486.

lactucin erhalten wurde und die zu erwartenden Analysenzahlen aufwies.

Bezüglich der bereits sicher nachgewiesenen Hydroxylgruppen konnte festgestellt werden, daß sich diese nicht an benachbarten C-Atomen befinden können, da bei der Oxydation von Hexahydro-lactucin mit Bleifetraacetat einerseits kein Verbrauch des Oxydationsmittels festgestellt, andererseits das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden konnte.

Von zahlreichen Versuchen, Lactucin oder Hexahydro-lactucin unter verschiedenen Bedingungen oxydativ abzubauen, führte nur die Permanganatoxydation von Hexahydro-lactucin zu einem definierten Abbauprodukt. Während eine wäßrige Lösung von Hexahydro-lactucin in der Kälte gegen 3%  $\text{KMnO}_4$ -Lösung stabil ist, mußten in der Hitze bis zur bleibenden Rotfärbung eine 20 Sauerstoffatomen entsprechende Menge  $\text{KMnO}_4$  zugesetzt werden. Aus den sauren Abbauprodukten isolierten wir durch Hochvakuumdestillation Methylbernsteinsäure, die nach dem Umlösen bei 109 bis 110° (*Kofler*) schmolz, im Gemisch mit synthetisch gewonnener racemischer Methylbernsteinsäure keine Depression zeigte, und deren Methylester den erwarteten Methoxylwert aufwies. Leider erlaubte uns die geringe Ausbeute an Abbausäure nicht die Prüfung auf optische Aktivität.

Bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Acetyl-lactucin konnte auch nach 16tägigem Stehen bei 0° kein Verbrauch an Benzopersäure festgestellt werden.

Zur Durchführung einer erfolgversprechenden Dehydrierung erschien es uns wünschenswert, zuerst möglichst viele funktionelle Gruppen zu eliminieren. Wir haben daher versucht, die Carbonylgruppe im Lactucin nach *Clemmensen* zu reduzieren, erhielten jedoch nur ölige Produkte, die durch Destillation in 2 Fraktionen getrennt wurden. Die bei 0,02 Torr bis 140° übergehende Fraktion zeigte bemerkenswerterweise eine blaue bis grüne Färbung, während der höhersiedende Anteil ein zähflüssiges gelbes Öl vorstellte. Der Hauptteil der Fraktion I erwies sich als Lacton und besaß charakteristischen Geruch, während ein kleiner unverseifbarer Anteil bei der Destillation im Hochvak. als tiefblau gefärbtes Öltröpfchen übergang. Die Analysenwerte des Lactons und des nicht verseifbaren Anteiles lassen die Aufstellung einer Molekularformel zwar nicht zu, weisen aber darauf hin, daß bei der *Clemmensen*-Reduktion von den 5 Sauerstoffatomen wahrscheinlich drei eliminiert wurden.

In gleicher Weise wurde die Reduktion nach *Clemmensen* am kristallisierten Hexahydro-lactucin durchgeführt. Ein in minimaler Ausbeute erhaltenes Abbau-lacton zeigte keine Tendenz zur Kristallisation. Das Auftreten gefärbter Produkte konnte nicht beobachtet werden.

Schließlich haben wir Hexahydro-lactucin mit Chromsäure oxydiert. Das gewonnene amorphe Oxydationsprodukt gab zwar mit p-Nitro-

phenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin Fällungen, doch scheiterten die Versuche, die entsprechenden Carbonylderivate des vielleicht gebildeten Dehydrohexahydro-lactucins in reiner Form zu isolieren.

Da nun die Untersuchungen über die Ausschaltung der funktionellen Gruppen zu keinen eindeutigen Resultaten führten, verwendeten wir Lactucin selbst, bzw. Hexahydro-lactucin als Ausgangsprodukt für die Dehydrierung. Sowohl bei der Selenhydrierung von Lactucin, als auch bei der Dehydrierung von Hexahydro-lactucin mit 10%iger Palladiumtierkohle trat stets neben einem schwach gelblich gefärbten Öl eine blaugefärbte, vermutlich azulenhaltige Fraktion auf.

Wir müssen weitere Dehydrierungsversuche mit größeren Ansätzen abwarten, um das Auftreten von Azulen durch dessen Isolierung sicherzustellen. Das Auftreten eines blaugefärbten Dehydrierungsproduktes deutet immerhin auf Azulen und läßt eine Sesquiterpennatur des Lactucins vermuten.

Zusammenfassend können derzeit folgende Aussagen betreffs der Lactucinstruktur gemacht werden:

Von den 5 Sauerstoffatomen liegen zwei in Form von Hydroxylgruppen, die nicht benachbart sind, 1 Sauerstoffatom in einer Carbonylgruppe und zwei in einer Lactongruppe vor. Von den im Molekül vorhandenen 3 Doppelbindungen muß eine in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe liegen. Dem Lactucin muß ein bicyclisches Ringsystem zukommen; es ist möglich, daß es der Klasse der Sesquiterpene angehört.

### Experimenteller Teil.

#### *Hydrierung von Lactucin.*

a) *Mikrohydrierung.* 4,40 mg Lactucin wurden in der Apparatur nach *Bretschneider* und *Burger*<sup>4</sup> in 5 ml Eisessig mit 3 mg Pd-Mohr katalytisch hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch, war innerhalb 30 Min. beendet und betrug 2,93 Mole  $H_2$ .

In gleicher Weise wurden 3,62 mg Lactucin mit 3 mg  $PtO_2$  hydriert. Nach Verbrauch von 3,33 Molen  $H_2$  wurde die Hydrierung abgebrochen, da eine weitere Wasserstoffaufnahme nur mehr sehr langsam erfolgte.

b) *Makrohydrierung.* 4 g Lactucin wurden in 100 ml Wasser in Gegenwart von 0,8 g Pd-Tierkohle im Verlauf von 4 Stdn. hydriert. Die beobachtete Wasserstoffaufnahme entsprach 3,03 Molen  $H_2$ . Die filtrierte wäßr. Lösung wurde im Vak. eingedampft und der zähe Rückstand in heißem Essigester gelöst. Beim Erkalten schieden sich 1,6 g kristallisiertes Hexahydro-lactucin aus. Nach Umlösen aus wenig Essigester lag der Schmp. bei 184 bis 186° (*Kofler*).  $[\alpha]_D^{17} = +77,3^\circ$  (0,0297 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

$C_{15}H_{22}O_5$ . Ber. C 63,91, H 7,86. Gef. C 63,90, 63,76, H 7,88, 7,81.

Die Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen eine glasige, amorphe Masse. Ein kleiner Teil wurde zur Gewichtskonstanz gebracht und analysiert.  $[\alpha]_D^{22} = +47,6^\circ$  (0,0256 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

<sup>4</sup> *H. Bretschneider* und *G. Burger*, Chem. Fabrik 10, 124 (1937).

$C_{15}H_{22}O_5$ . Ber. C 63,91, H 7,86. Gef. C 64,09, H 7,80.

0,2276 g Lactucin wurden in 10 ml Eisessig mit 0,03 g  $PtO_2$  katalytisch hydriert. Da in gleicher Weise wie bei der Mikrohydrierung nach einem Wasserstoffverbrauch von 3,53 Molen innerhalb 100 Min. die weitere Wasserstoffaufnahme nur mehr sehr schleppend erfolgte, wurde die Hydrierung unterbrochen. Aus dem im Vak. eingedampften Reaktionsprodukt konnten durch Behandlung mit Essigester 0,056 g kristallisiertes Hexahydro-lactucin isoliert werden.  $[\alpha]_D^{17} = +73,33^\circ$  (0,0301 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

*Lactontitration und Isolierung der Hexahydro-lactucinsäure.*

0,1043 g kristallisiertes Hexahydro-lactucin verbrauchten in der Kälte keine Lauge und wurden daher mit 10,35 ml n/10 NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Rücktitration wurden 6,62 ml n/10 HCl verbraucht. Aus dem Laugenverbrauch ergibt sich somit ein Äquivalentgewicht von 282,9. Berechnet  $\bar{A} = 282,3$ . Die titrierte Lösung wurde mit der berechneten Menge n/10 HCl angesäuert und 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Die im Extraktionskolben ausgeschiedenen Kristalle (0,052 g) der Hexahydro-lactucinsäure schmolzen bei 152 bis 154° (*Kofler*). Nach 2maligem Umlösen aus Essigester lag der Schmp. bei 164 bis 167° (*Kofler*).

Äquivalentgewicht ( $C_{15}H_{24}O_6$ ): Ber. 300. Gef. 292,5 (Makro), 317 (Mikro).

85 mg der erhaltenen Säure wurden in wenig Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Der ölige Methylester ging bei 0,05 Torr bei 190 bis 200° (Luftbad) als farbloses Öl über.

$C_{16}H_{26}O_6$ . Ber.  $OCH_3$  9,87. Gef.  $OCH_3$  9,52.

*Hexahydro-diacetyl-lactucin.*

a) *Hydrierung von Diacetyl-lactucin.* 0,2004 g Diacetyl-lactucin wurden in 15 ml Methanol mit 0,05 g Pd-Tierkohle im Verlauf von 100 Min. hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 2,95 Mole. Aus der im Vak. eingedampften Lösung schied sich auf Zusatz von Äther weiße Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Äther bei 164 bis 166° (*Kofler*) schmolzen (40 mg) und mit Diacetyl-lactucin (Schmp. 163 bis 166° [*Kofler*]) eine deutliche Schmelzpunktsdepression ergaben.

Bei der Aufarbeitung der Mutterlauge wurde ein amorphes Produkt erhalten.

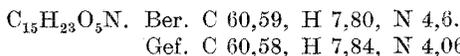
$C_{19}H_{26}O_7$ . Ber. C 62,68, H 7,15,  $CH_3CO$  23,50.  
Gef. C 62,55, H 7,23,  $CH_3CO$  23,72.

b) *Acetylierung von Hexahydro-lactucin.* 0,150 g kristallisiertes Hexahydro-lactucin wurden in 1 ml Pyridin gelöst und nach Zusatz von 1 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierten wir farblose Nadeln (0,149 g), die nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 164 bis 166° (*Kofler*) schmolzen und mit dem Hydrierungsprodukt des Diacetyl-lactucins keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

*Oxim des Hexahydro-lactucins.*

0,0428 g Hexahydro-lactucin wurden in 5 ml Methanol gelöst, mit einer wäßr. Lösung von 0,020 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und nach Zugabe von 0,015 g Calciumcarbonat 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Einengen im Vak. das Oxim des

Hexahydro-lactucins aus, das nach Umkristallisation aus Wasser bei 210 bis 212° (*Kofler*) unter Zersetzung schmolz.



*Oxydation von Hexahydro-lactucin mit Bleitetraacetat.*

1 g Hydro-lactucin in 10 ml Eisessig gelöst, wurde mit einer Lösung von 1,7 g  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  in 40 ml Eisessig versetzt. Nach 5 Stdn. wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Hierbei wurde das Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

Außerdem wurde die Oxydation mit Bleitetraacetat quantitativ verfolgt: 0,0746 g Hydro-lactucin und 0,2500 g  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  wurden in 10 ml Eisessig gelöst und 8 Stdn. stehen gelassen. Hierauf wurde das überschüssige Bleitetraacetat jodometrisch festgestellt.  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} : 10,2 \text{ ml } (n/10)$ .

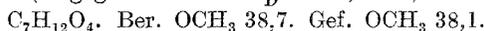
Im Blindversuch wurden von 0,2500 g Bleitetraacetat 10,15 ml  $n/10$  Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Daraus ergibt sich, daß von Hexahydro-lactucin kein Bleitetraacetat verbraucht wurde.

*Oxydation von Hexahydro-lactucin mit  $\text{KMnO}_4$ .*

2,65 g amorphes Hexahydro-lactucin wurden in 50 ml heißem Wasser gelöst und mit 3%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung bei 70° oxydiert. Nach allmählicher Zugabe von insgesamt 660 ml Permanganatlösung (entsprechend 20 Sauerstoffatomen) wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mehrmals mit verd. Sodalösung ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vak. eingengt. Nach dem Ansäuern mit HCl wurde mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt bei 0,03 Torr destilliert. Die zwischen 130 bis 150° (Luftbad) destillierende Fraktion kristallisierte nach kurzer Zeit. Nach 2maligem Umlösen aus Benzol schmolzen die isolierten Kristalle (23 mg) bei 109 bis 111° (*Kofler*) und zeigten mit synthetischer Methylbernsteinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

10 mg der Abbausäure wurden mit Diazomethan in der üblichen Weise in den Methyl ester übergeführt, der bei der Destillation im Kugelrohr bei 12 Torr als farbloses Öl bei 70° (Luftbad) überging.

$$n_D^{19,6} = 1,423. \text{ (Angew. v. Brühl}^5: n_D^{19,6} = 1,4204.)$$



*Reduktion von Lactucin nach Clemmensen (modif. nach Shaw und Robinson<sup>6</sup>).*

1 g Lactucin wurde mit Zinkamalgam, das aus 50 g Zinkstaub nach obiger Methode hergestellt wurde, gemäß der angeführten Vorschrift reduziert. Starke Farbveränderungen, die bei Zusatz von Salzsäure auftraten, zeigten den Eintritt der Reaktion an. Nach 12stünd. Reaktionsdauer wurde, nachdem bei Säurezusatz keine Rotfärbung mehr auftrat, das Gemisch erkalten gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Es wurde ein Öl erhalten, das durch Destillation bei 0,05 Torr in 3 Fraktionen zerlegt werden konnte.

Fraktion I: Sdp. 90 bis 110°, geringe Menge eines farblosen Öles;  
Fraktion II: Sdp. 115 bis 140°, 0,12 g blaugrün gefärbtes Öl;

<sup>5</sup> J. W. Brühl, J. prakt. Chem. 47, 276 (1893).

<sup>6</sup> R. Robinson und R. C. Shaw, J. chem. Soc. London 1934, 1497.

Fraktion III: Sdp. 140 bis 165°, 0,31 g zähes gelbes Öl.  
 Kristallisationsversuche schlugen bei allen 3 Fraktionen fehl.

0,0777 g der Fraktion II wurden in 1 ml Methanol gelöst und mit 5 ml n/10 NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Eine geringe Menge eines blauen Öles blieb als unverseifbarer Anteil zurück, wurde von der alkalischen Lösung mittels Äther abgetrennt und bei 0,05 Torr bei 90 bis 100° destilliert.

Das nach Ansäuern der Lösung mittels Ätherextraktion zurückgewonnene Lacton wurde nochmals mit Lauge verseift. Aus dem Laugenverbrauch ergab sich ein Äquivalentgewicht von 236.

Analyse des Lactons:

$C_{15}H_{22}O_2$ . Ber. C 76,85, H 9,46, Äqu.-G. 234.

$C_{15}H_{24}O_2$ . Ber. C 76,22, H 10,24, Äqu.-G. 236.

Gef. C 76,15. H 9,60, Äqu.-G. 236.

Analyse des blauen Öles:

Gef. C 77,27, H 10,27.

#### *Reduktion des Hexahydro-lactucins nach Clemmensen (modif.<sup>9</sup>).*

0,86 g Hexahydro-lactucin wurden in der gleichen Weise wie oben angegeben reduziert und aufgearbeitet. Bei der Hochvak.-Destillation wurde eine geringe Menge eines farblosen Öles (Sdp. 0,06 Torr. = 150 bis 170°) erhalten, das in der Hitze in Lauge löslich war, aber nicht kristallisierte.

#### *Oxydation des Hexahydro-lactucins mit Chromsäure.*

Zu einer Lösung von 0,317 g amorphen Hexahydro-lactucins in wenig Wasser und 10 ml Eisessig wurden 5,5 ml 30%ige Chromsäurelösung portionenweise hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde nach jedem Zusatz kurz auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Farbumschlag eintrat. Nach 12 Stdn. wurden die Oxydationsprodukte mit Essigester ausgezogen und in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Es wurden hierbei 0,049 saure und 0,155 g neutrale Produkte erhalten. Das amorphe Neutralprodukt gab bei der Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbacid wohl Fällungen, es konnten aber keine definierten Carbonylderivate isoliert werden.

#### *Versuche zur Dehydrierung von Lactucin bzw. Hexahydro-lactucin.*

a) *Dehydrierung des Lactucins mit Selen.* Eine Mischung von 2 g Lactucin und 2,5 g Selen wurde 40 Stdn. bei einer Badtemp. von 330 bis 350° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert, der Rückstand des Extraktes, eine kleine Menge blaugrünen Öles, wurde mittels Destillation bei 10 Torr in 2 Fraktionen geteilt.

Fraktion I: Kp. 120 bis 140°, gelbes Öl;

Fraktion II: Kp. 150 bis 170°, blaues Öl.

Beide Fraktionen gaben mit Pikrinsäure keine Fällung.

b) *Dehydrierung des Hexahydro-lactucins mit Pd-Tierkohle.* 2 g Hexahydro-lactucin wurden mit 1 g 10%iger Pd-Tierkohle vermischt und im CO<sub>2</sub>-Strom 2 Stdn. auf 280° und 18 Stdn. auf 320 bis 340° erhitzt. Schon nach

kurzer Zeit konnte die Bildung eines lebhaft siedenden blauen Öles beobachtet werden. Der grüingefärbte Ätherextrakt wurde bei 0,1 Torr in 2 Fraktionen zerlegt.

Fraktion I: Kp. 90 bis 110°, blaues Öl 0,16 g;

Fraktion II: Kp. 110 bis 130°, farbloses Öl 0,12 g.

Es verblieb ein zäher Rückstand.

Fraktion I wurde der Azulentrennung nach *Plattner* und *Pfau*<sup>7</sup> unterworfen:

Azulenanteil (?) 0,03 g C 82,58, H 8,88;

Nichtazulenanteil 0,127 g C 84,37, H 9,69.

Beide Fraktionen lieferten keine Pikrate und Trinitrobenzolate.

---

<sup>7</sup> *Pl. Plattner* und *A. St. Pfau*, *Helv. chim. Acta* **19**, 858 (1936).