

war und nun die Hydrierung mit *Raney*-Nickel als Katalysator durchgeführt, wobei die berechnete Menge von 470 cm³ Wasserstoff aufgenommen wird. Nach der Abtrennung vom Katalysator befreit man die Lösung vom Methylalkohol, säuert mit konz. Salzsäure vorsichtig an und bringt das Volumen der Lösung durch Eindampfen auf ca. 25 cm³. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Abkühlen Thiazol-4-carbonsäure in farblosen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und aus Amylalkohol bei 196—197° korr. schmelzen.

3,381; 3,199 mg Subst. gaben 0,323; 0,304 cm³ N₂ (23°, 739 mm; 23°, 739 mm)
C₄H₃O₂NS Ber. N 10,85 Gef. N 10,71; 10,65%

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

113. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(54. Mitteilung¹⁾).

Herstellung der 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure

von Pl. A. Plattner und H. Roniger.

(2. VII. 42.)

Bei der Synthese von Azulenen nach dem Diazo-essigester-Verfahren wird stets die Bildung geringer Mengen von Azulen-carbonsäuren beobachtet²⁾. Wir haben uns nun das Ziel gesetzt, einige dieser Säuren in reiner Form herzustellen und näher zu untersuchen. Während unsere Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffe der Azulen-Reihe durch eine grössere Anzahl von Untersuchungen der letzten Jahre wesentlich gefördert wurden, sind Derivate der Azulene mit funktionellen Gruppen noch kaum bekannt. Zu dieser Klasse von Verbindungen dürften auch Naturstoffe, wie der interessante, von *Willstaedt*³⁾ aus dem echten Reizker isolierte Farbstoff C₁₄H₂₄O, das Lactaroviolin, gehören, das als ein Aldehyd der Azulen-Reihe anzusprechen ist. Die Diazo-essigester-Methode scheint auch zur Synthese von Azulenen mit funktionellen Gruppen durchaus geeignet. Durch entsprechende Abwandlung der Carboxylgruppe könnten die verschiedensten derartigen Azulen-Verbindungen zugänglich gemacht werden, deren nähere Untersuchung von manchen Gesichtspunkten aus Interesse bietet.

Auch andere Gründe führten uns dazu, die bei der Azulen-Synthese nach der Diazo-essigester-Methode als Nebenprodukte ent-

¹⁾ 53. Mitt. Helv. **25**, 590 (1942).

²⁾ J. Wyss, Diss. E.T.H. Zürich (1941).

³⁾ Willstaedt, Atti X. Congr. int. Chim. Roma, **3**, 390 (1938); B. **68**, 333 (1935).

stehenden Carbonsäuren einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. So ist zu hoffen, dass auf diesem Wege ein besserer Einblick in den Verlauf dieser Synthesen gewonnen werden kann, wobei uns insbesondere der Ort des Eintrittes des Diazo-essigesters in die verschiedenen Indan-Kohlenwasserstoffe interessierte. Dass genauere Kenntnisse der bei dieser Anlagerung massgebenden Einflüsse der Substituenten für die weitere Verwendung der genannten Methode zur Synthese mehrfach substituierter Azulene von grosser Wichtigkeit sind, ist vor kurzem¹⁾ dargelegt worden.

Für die Synthese von Azulen-Kohlenwasserstoffen haben wir stets die rohen Kondensationsprodukte aus Indanen und Diazo-essigester direkt verseift und die erhaltenen Säuren dehydriert, wobei gleichzeitig weitgehende Decarboxylierung eintritt. Der Gedanke lag nahe, zur Vermeidung der Decarboxylierung die Ester selbst der Dehydrierung zu unterwerfen.

Vor kurzem haben *Wagner-Jauregg* und Mitarbeiter²⁾ im Verlaufe einiger Azulen-Synthesen, die nach unserem Verfahren durchgeführt wurden, in dieser Weise das Trinitro-benzolat eines 2-Äthyl-azulen-carbonsäure-äthylesters (Smp. 71°) erhalten. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung wurde jedoch nicht durchgeführt.

Einige Dehydrierungsversuche mit dem aus Indan und Diazo-essigester erhältlichen Kondensationsprodukt zeigten uns, dass die Rein-Isolierung des Azulen-carbonsäure-esters Schwierigkeiten bereitet. Da nach früheren Erfahrungen die Ausbeuten der Azulen-Synthesen bei Verwendung mehrfach substituierter Indane bedeutend besser sind, so wählten wir das leicht zugängliche 4,7-Dimethyl-indan als Ausgangsmaterial für unsere weiteren Versuche.

Die Umsetzung dieses Indans erfolgte in der bereits mehrfach beschriebenen Weise durch wiederholtes Erhitzen des Kohlenwasserstoffes mit kleineren Mengen von Diazo-essigester. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation in eine rohe Esterfraktion und in unverändertes 4,7-Dimethyl-indan getrennt. Die Dehydrierung der rohen Ester wurde durch Destillation bei Atmosphärendruck in Gegenwart von Palladium-Kohle vorgenommen.

Durch Destillation konnte aus dem Dehydrierungsprodukt ein violett gefärbter Vorlauf abgetrennt werden, aus welchem nach Extraktion mit Phosphorsäure das Trinitro-benzolat des bekannten 4,8-Dimethyl-azulens (Smp. 179—180°) erhalten wurde³⁾. Auch bei der Dehydrierung der Ester tritt also in untergeordnetem Masse Verlust der Carboxyl-Gruppe ein, eine Erscheinung, für die aus der Dehydrierungspraxis manche Analogien bekannt sind.

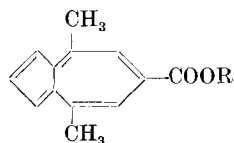
Die höhersiedenden Fraktionen der Dehydrierungsprodukte, deren Siedepunkte etwa denjenigen des Ausgangsmaterials ent-

¹⁾ *Plattner* und *Roniger*, *Helv.* **25**, 590 (1942).

²⁾ *B.* **74**, 1522 (1941).

³⁾ *Plattner* und *Wyss*, *Helv.* **24**, 483 (1941).

sprachen, zeigten alle eine mehr oder weniger tiefe, rein blaue Farbe. Durch fraktionierte Destillation gelang eine vollständige Reinigung des entstandenen 4,8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-äthylesters nicht. Immerhin konnten einige Fraktionen soweit angereichert werden, dass sie bei Zimmertemperatur erstarrten. Aus solchen Fraktionen liess sich der Azulen-carbonester als Trinitro-benzolat abscheiden. Das analysenreine Trinitro-benzolat (Smp. 92°) bildet braun-schwarze Nadelchen, die den Trinitro-benzolaten der Azulen-Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich sind. Die Löslichkeit in Alkohol scheint aber etwas grösser, sodass die Abscheidung weniger leicht und quantitativ erfolgt. Zur möglichst restlosen Gewinnung des bei der Dehydrierung entstandenen Esters haben wir deshalb in diesem Falle wieder auf die bekannte Methode der Extraktion der Azulene mit 85-proz. Phosphorsäure zurückgegriffen. Der in dieser Weise vorgereinigte 4,8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-äthylester konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in analysenreine Form gebracht werden. Er bildet feine blaue Blättchen vom Smp. 60—60,5°. Die Carboxyl-Gruppe darf mit grösster Wahrscheinlichkeit in 6-Stellung angenommen werden¹⁾.



Ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften konnte auch durch chromatographische Zerlegung des Trinitro-benzolates vom Smp. 92° erhalten werden. Es zeigte sich dabei, dass der Ester erwartungsgemäss von Aluminiumoxyd bedeutend stärker adsorbiert wird als die Azulen-Kohlenwasserstoffe. Dementsprechend ist die Abtrennung von Trinitro-benzol, das zwar noch etwas stärker zurückgehalten wird, weniger leicht und vollständig, und es empfiehlt sich, etwas grössere Mengen von Adsorptionsmittel zu verwenden.

Zur genauen Charakterisierung des Esters wurde noch sein Pikrat hergestellt, das schwarze Nadeln vom Smp. 82—83° bildet.

Ähnlich wie der 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester verhält sich auch der entsprechende Methylester, welcher aus der weiter unten beschriebenen freien Säure mit Diazomethan hergestellt wurde. Sein Trinitro-benzolat schmilzt bei 127—128°, sein Pikrat bei 103°, beide also erwartungsgemäss höher als die Äthyl-Derivate. Der Methylester selbst zeigte nach Sublimation im Vakuum einen Schmelzpunkt von 66,5° und krystallisiert in grünen, gefiederten Blättchen. Der deutliche Farbunterschied gegenüber dem Äthylester bleibt auch beim Verreiben auf Ton oder mattem Porzellan

¹⁾ Vgl. Helv. 25, 590 (1942).

bestehen, während die Farben beider Verbindungen in Pentan-Lösung rein blau und praktisch identisch sind. Auch in den Absorptionsspektren, die wie früher mit einem Gitterspektroskop nach *Löwe-Schumm* gemessen wurden, zeigen sich praktisch keine Unterschiede. Es ist dies ein typisches Beispiel dafür, wie sehr die Farberscheinungen an Krystallen von denjenigen der entsprechenden Lösungen abweichen können.

Die freie 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure wurde leicht durch Verseifung des Äthylesters mit alkoholischer Lauge erhalten. Aus der blauen alkalischen Verseifungslauge wurde die Azulen-carbonsäure durch Zusatz von Mineralsäure quantitativ ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet sie grüne Nadeln, die bei 150° im Hochvakuum ohne Zersetzung sublimieren. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich die Säure von ca. 230° an. Der wahre Schmelzpunkt dürfte aber erst bei etwa 265° liegen (vgl. dazu den experimentellen Teil).

Die freie 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure zeigt in verschiedener Hinsicht ein von den Estern stark abweichendes Verhalten. Beim Versuch, ein Trinitro-benzolat herzustellen, erhielten wir ein tiefschwarzes, derbe Krystalle bildendes Additionsprodukt, das unscharf bei etwa 215° schmolz. Es konnte nur bei Gegenwart eines Überschusses von Trinitro-benzol umkrystallisiert werden, da sonst die freie Säure in grünen Nadeln ausfiel. Das Additionsprodukt setzt sich auf Grund der Analyse aus 2 Molekeln Azulen-carbonsäure und einer Molekel Trinitro-benzol zusammen, besitzt also eine bei Azulen-Derivaten bis heute nicht angetroffene Zusammensetzung. Es weicht auch in seinem Aussehen von den sonst stets in Nadeln krystallisierenden Azulen-Trinitro-benzolaten ab. Mit Pikrinsäure konnte in Alkohol keine schwerlösliche Additionsverbindung mehr erhalten werden. Da die Azulen-Pikrate ganz allgemein leichter dissoziieren als die Trinitro-benzolate, so ist dieses Resultat nicht unerwartet.

Damit erklärt sich auch der Befund, dass die Herstellung des Azulen-carbonesters aus Indan auf Schwierigkeiten stösst. Azulen-Pikrat und Trinitro-benzolat sind bereits ziemlich leicht löslich und stark dissoziiert. Diese Eigenschaften dürften dem Carbonester in erhöhtem Masse zukommen und die Reinisolierung auf diesem Wege sehr erschweren. Unter Berücksichtigung der hier gewonnenen Erfahrungen ist nun neuerdings auch die Herstellung der Azulen-carbonsäure gelungen, worüber später berichtet werden wird.

Von den chemischen Eigenschaften der 4,8-Dimethylazulen-6-carbonsäure interessierte uns in erster Linie das Verhalten bei der Decarboxylierung. Beim Erhitzen der reinen Säure tritt 4,8-Dimethyl-azulen als Reaktionsprodukt nur in untergeordnetem Masse auf. Viel glatter verläuft die Kohlendioxyd-Abspaltung bei Gegenwart von Kupferpulver, wobei das in guter Ausbeute entstandene 4,8-Dimethyl-azulen leicht als Trinitro-benzolat vom Smp. 179° identifiziert werden konnte.

Die 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure ist in Petroläther fast unlöslich, in Äther und Alkohol noch schwerlöslich. Die Farbe dieser Lösungen ist, wie diejenige der wässrig-alkalischen Lösung, rein blau, und stimmt weitgehend mit derjenigen der Ester überein. Im ganzen ist also durch die Einführung von Carboxyl bzw. Carboxalkyl in 6-Stellung des violetten 4,8-Dimethyl-azulens eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen eingetreten. Die Anzahl und Verteilung der Banden im sichtbaren Absorptionsspektrum wird jedoch durch diese neue Substitution vollständig geändert. An Stelle der zahlreichen und recht scharfen Banden des 4,8-Dimethyl-azulens¹⁾ sind bei Ester und Säure wenige flauere Banden getreten, deren Zentren schwer abzuschätzen sind.

Wir beobachteten bei Messungen an etwa 0,015 molarer Lösung (Schichtdicke 5 mm) folgende Banden in $m\mu$:

Methylester (Pentan): 747 (ff); 673 (f); 641 (s); 613 (m)

Äthylester (Pentan): 744 (ff); 673 (f); 640 (ss); 612 (m)

Säure (Alkohol): 740 (m); 669 (f); 610 (f)

Unsere Beobachtungen stehen also in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben von *Wagner-Jauregg* und Mitarbeitern²⁾, die beim Übergang von 2-Äthyl-azulen in 2-Äthyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester eine Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellen und im wesentlichen die Erhaltung der typischen Bandenstruktur feststellten.

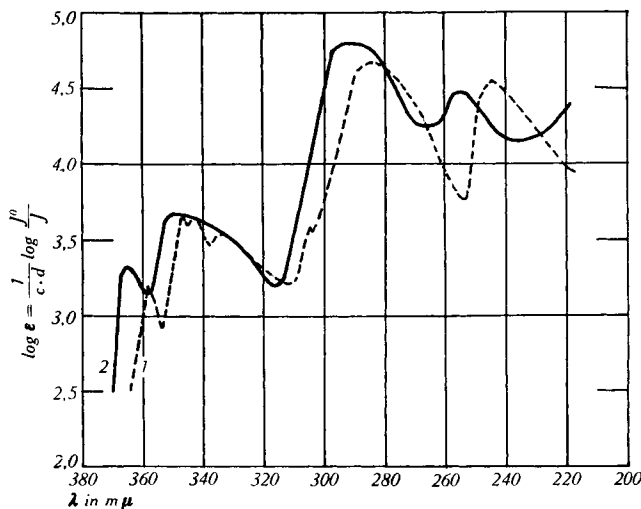


Fig. 1.

Kurve 1: 4,8-Dimethyl-azulen

Kurve 2: 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-methylester

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

²⁾ Wagner-Jauregg, Arnold, Hüter und Schmidt, B. **74**, 1522 (1941).

Ähnlich wie beim 4,8-Dimethyl-azulen scheint dagegen die Substitution mit Carbäthoxyl auch beim Vetivazulen zu wirken¹⁾. Für eine eingehendere Diskussion ist jedoch das vorliegende Material noch zu dürftig.

Im ultravioletten Bereich zeigt die Absorption des 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-methylesters recht grosse Ähnlichkeit mit derjenigen des 4,8-Dimethyl-azulens, wobei jedoch die gesamte Kurve nach längeren Wellen verschoben ist (vgl. Fig. 1, S. 1081).

Experimenteller Teil²⁾.

Herstellung von 4,7-Dimethyl-indan.

4,7-Dimethyl-indanon-1 wurde hergestellt nach *Meyer* und *Müller*³⁾. (Ausbeute 61% auf p-Xylol ber.) Die Reduktion nach *Clemmensen* ergab eine Ausbeute von 80% an 4,7-Dimethyl-indan (Sdp. 94°, 10 mm; $n_D^{20} = 1,5346$)⁴⁾.

4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester.

34 g 4,7-Dimethyl-indan und 7 g Diazo-essigester wurden 6 Stunden am Rückfluss auf 140—165° erhitzt. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde darauf durch Destillation von den höher siedenden Kondensationsprodukten abgetrennt und für einen neuen Ansatz verwendet⁵⁾. Durch sechsmalige Wiederholung der Kondensation mit insgesamt 38 g Diazo-essigester wurden neben etwa 15 g von zurückgewonnenem 4,7-Dimethyl-indan 23 g destillierte Esterfraktion vom Sdp. 150—175° (10 mm) erhalten.

Diese rohe Fraktion wurde in verschiedenen Ansätzen durch Destillation bei Atmosphärendruck in Gegenwart von 10% Palladiumkohle (15-proz. an Pd) dehydriert. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers verblieben 20,5 g eines blaugefärbten Öls. Dieses wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Der Vorlauf, welcher etwa einem Viertel der Gesamtmenge entsprach, zeigte eine violette Farbe. (Siedetemperatur bis 150°, 10 mm.) Durch Behandlung mit Phosphorsäure⁶⁾ wurde daraus in geringer Ausbeute ein violettes Rohazulen erhalten, aus welchem das bekannte 4,8-Dimethyl-azulen-Trinitro-benzolat vom Smp. 179–180° entstand⁷⁾.

¹⁾ *Wagner-Jauregg, Arnold, Hüter und Schmidt*, B. **74**, 1522 (1941).

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ B. **60**, 2278 (1927).

⁴⁾ Vgl. *Plattner und Wyss*, Helv. **24**, 491 (1941).

⁵⁾ Vgl. *Plattner und Wyss*, Helv. **24**, 487 (1941).

⁶⁾ Vgl. dazu *Pfau und Plattner*, Helv. **19**, 870 (1936).

⁷⁾ *Plattner und Wyss*, Helv. **24**, 485 (1941).

Die höher siedenden Fraktionen besaßen alle eine mehr oder weniger intensive, rein blaue Farbe. Eine Fraktion vom ungefähren Sdp. 140—150° (1 mm) konnte zur Krystallisation gebracht werden.

Trinitro-benzolat des 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylesters. 30 mg dieser Fraktion und 30 mg Trinitro-benzol wurden in sehr wenig Alkohol kurz aufgekocht. Beim Erkalten fielen feine braun-schwarze Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 92° zeigten. Zur Analyse wurde 15 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,835 mg Subst. gaben 8,042 mg CO₂ und 1,503 mg H₂O

2,350 mg Subst. gaben 0,195 cm³ N₂ (16°, 728 mm)

C₂₁H₁₈O₈N₃ Ber. C 57,14 H 4,34 N 9,52%

Gef. „ 57,23 „ 4,39 „ 9,38%

4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wurde eine an Ester angereicherte Fraktion, wie oben beschrieben, ins Trinitro-benzolat übergeführt. Das ausgefallene Trinitro-benzolat wurde abgenutscht, mit wenig Alkohol gewaschen und ohne weitere Reinigung an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan chromatographisch zerlegt. Diese Spaltungsmethode¹⁾ gibt beim 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-ester nicht mehr so gute Resultate wie bei den Azulen-Kohlenwasserstoffen, da der Ester ähnlich stark wie Trinitro-benzol adsorbiert wird. Aus den von Trinitro-benzol befreiten Eluaten wurde das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand erstarrte und zeigte einen Schmelzpunkt von 45—50°. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte daraus ein in kleinen blauen Blättchen anfallender Ester vom konstanten Smp. 60,5° erhalten werden. Zur Analyse wurde das Produkt im Vakuum von 10 mm sublimiert, wobei der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte.

3,824 mg Subst. gaben 11,037 mg CO₂ und 2,396 mg H₂O

C₁₅H₁₆O₂ Ber. C 78,92 H 7,07%

Gef. „ 78,77 „ 7,01%

Pikrat. Aus reinem 4,6-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester, Pikrinsäure und wenig Alkohol wurde das Pikrat in schwarzen Nadeln erhalten. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 82—83°. Zur Analyse wurde 20 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,810 mg Subst. gaben 7,658 mg CO₂ und 1,360 mg H₂O

C₂₁H₁₈O₉N₃ Ber. C 55,14 H 4,19%

Gef. „ 54,85 „ 3,99%

Die Reindarstellung des Äthylesters aus den angereicherten Fraktionen konnte auch durch die bekannte Methode der Extraktion der Petrolätherlösung der Azulene mit 85-proz. Phosphorsäure ge-

¹⁾ Plattner und Pfau, *Helv.* **20**, 231 (1937).

schehen. Das aus der sauren Lösung durch Verdünnen mit Wasser abgeschiedene Azulen-Derivat wurde durch Umkrystallisieren weitergereinigt. Aus dem rohen Dehydrierungsprodukt liessen sich in dieser Weise etwa 5% an reinem Äthylester vom Smp. 60,5° gewinnen.

4, 8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure.

580 mg des Äthylesters wurden mit 30 cm³ 1-proz. alkoholischer Lauge 3 Stunden am Rückfluss verseift. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestilliert. Mit Äther extrahierbare, neutrale Anteile waren nicht mehr vorhanden. Die blaue, wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Ätherlösung wurde nun eingengt, wobei die Säure in grünen Nadeln auskrystallisierte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war die Säure (440 mg) rein. Zur Analyse wurde das Produkt bei 150° (0,005 mm) sublimiert.

3,788 mg Subst. gaben 10,831 mg CO₂ und 2,077 mg H₂O

C₁₃H₁₂O₂ Ber. C 77,98 H 6,04%

Gef. „ 78,03 „ 6,14%

Beim Erhitzen beginnt die Säure bei 230° sich zu zersetzen. Der richtige Schmelzpunkt dürfte bei 265° liegen, wie durch Einbringen verschiedener Proben in den vorgeheizten Schmelzpunktsblock festgestellt wurde. Erst bei dieser Temperatur schmilzt die Säure momentan zusammen und zersetzt sich dann rasch.

Additionsverbindung mit Trinitro-benzol. 70 mg der Säure und 70 mg Trinitro-benzol wurden in wenig Alkohol aufgeköcht. Beim Erkalten schieden sich schwarze, körnige Krystalle aus. Diese wurden viermal aus Alkohol, der etwas Trinitro-benzol enthielt, umkrystallisiert. Ist kein Überschuss an Trinitro-benzol vorhanden, so krystallisiert die freie Säure in grünen Nadeln aus. Das Additionsprodukt zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es beginnt sich bei etwa 185° zu zersetzen und schmilzt gegen 215°. Unter dem Mikroskop zeigen die Krystalle ein einheitliches Aussehen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur 12 Stunden getrocknet.

3,876 mg Subst. gaben 8,883 mg CO₂ und 1,558 mg H₂O

4,254 mg Subst. gaben 0,258 cm³ N₂ (14°, 726 mm)

C₃₂H₂₇O₁₀N₃ Ber. C 62,64 H 4,44 N 6,85%

Gef. „ 62,54 „ 4,50 „ 6,89%

Es liegt also eine Molekular-Verbindung von 2 Mol. 4, 8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure mit 1 Mol Trinitro-benzol vor.

Pikrinsäure bildet mit der Azulen-carbonsäure keine schwerlösliche Additionsverbindung. Bei allen Versuchen zur Herstellung eines Pikrates fiel stets unveränderte Säure aus.

Methylester der 4, 8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure.

100 mg Säure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb

ein krystallisierter Rückstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den konstanten Schmelzpunkt von $61,5^{\circ}$ erreichte. Durch Sublimation bei 120° und 11 mm stieg der Schmelzpunkt auf $66,5^{\circ}$

3,727 mg Subst. gaben 10,736 mg CO_2 und 2,190 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 78,48 H 6,59%

Gef. „ 78,61 „ 6,58%

Der Methylester bildet grüne Blättchen, während der Äthylester eine blaue Farbe zeigt. Auch auf Ton verrieben ist der Farbton der beiden Verbindungen stark verschieden. Im Gegensatz dazu zeigen beide Verbindungen in Hexanlösung die gleiche blaue Farbe, und auch die Absorptionsbanden im Sichtbaren liegen bei praktisch identischen Wellenlängen (vgl. dazu den theoretischen Teil).

Trinitro-benzolat des Methylesters. Das Additionsprodukt wurde in der üblichen Weise hergestellt und bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schwarz-braune Nadeln vom Smp. $127\text{—}128^{\circ}$. Getrocknet wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur.

3,794 mg Subst. gaben 7,804 mg CO_2 und 1,280 mg H_2O

3,950 mg Subst. gaben $0,357\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (16° , 721 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_3$ Ber. C 56,21 H 4,01 N 9,83%

Gef. „ 56,13 „ 3,78 „ 10,13%

Pikrat des Methylesters. Das in ähnlicher Weise erhaltene Pikrat des Methylesters bildet schwarze Nadeln vom Smp. 103° .

3,742 mg Subst. gaben 7,423 mg CO_2 und 1,295 mg H_2O

4,268 mg Subst. gaben $0,357\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (16° , 722 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{N}_3$ Ber. C 54,18 H 3,87 N 9,48%

Gef. „ 54,14 „ 3,87 „ 9,39%

Decarboxylierung der 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure. Beim Erhitzen der Säure unter Atmosphärendruck tritt eine Decarboxylierung zum 4,8-Dimethyl-azulen nur in geringem Masse ein. Ein kleiner Teil der Säure sublimiert unzersetzt; der grösste Teil der Substanz bildet aber undestillierbare braune Zersetzungsprodukte. Auch nach Zusatz von Calciumhydroxyd war das Resultat der Decarboxylierung nicht besser.

Eine glatte Decarboxylierung tritt aber in Gegenwart von Kupferpulver ein. Dabei wird in guter Ausbeute krystallisiertes 4,8-Dimethyl-azulen erhalten, dessen Trinitro-benzolat bei 179° schmolz und mit dem früher erhaltenen Produkt (Smp. $179\text{—}180^{\circ}$) keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

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

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