

Chimia 50 (1996) 489–496  
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
 ISSN 0009–4293

## Die Geburt einer Struktur

### Zur 60. Wiederkehr der Aufstellung der Azulenformel durch Pfau und Plattner

#### Teil 1

Hans-Jürgen Hansen\*

*Edgar Heilbronner* als altem 'Azulen-Hasen' zum 75. Geburtstag gewidmet, verfeinert mit einer Beilage, entnommen der 7. Vorlesung des *Antonius Anthus* über das 'Prinzip der Esskunst' [1]: *Lasse gute und angemessene Produkte der Natur und Kunst in gehöriger Menge und Verbindung, d.h. je nach den Gegensätzen des Vegetabilischen und Animalischen, mit Heiterkeit, Ruhe, Sinn und Bewusstsein, auf subjektiv und objektiv angenehme und geschmackvolle Weise dir schmecken.*

**Abstract.** The historical development of research on the blue color of certain fractions of distilled essential oils as such from chamomille, yarrow, wormwood, and many other sources is described. In 1863, *Septimus Piesse* suggested the name 'azulene', from azure blue, for this blue body which *John Hall Gladstone* as the first characterized by its *Fraunhofer* spectrum. However, it took additional 73 years of research of many famous chemists until *Alexander Stanislaus Pfau* and *Placidus Andreas Plattner* in their brilliant work, published in *Helvetica Chimica Acta* in 1936, could establish the right structure of vetivazulene and guaiazulene and develop the first synthesis for the parent molecule, nowadays called azulene.

*Unter allen bunten Farben übt Blau den geringsten sinnlichen, aber den stärksten geistigen Farbreiz aus.*  
 Eckart Heimendahl

#### Einleitung

Blau, sagt *Eva Heller* [2], sei, gemäss einer statistischen Erhebung bei 1888 Frauen und Männern, unsere Lieblingsfarbe, die wir mit weit über 100 Ausdrücken zu differenzieren verstehen. Und wohl kein Dichter hat eine andere Farbe als Blau so zu inkarnieren und sublimieren vermocht wie *Novalis* in seinem Roman 'Heinrich von Ofterdingen' (Anm. 1). Blaus haben Kunstgeschichte geschrieben und wurden einst wie das Ultramarin von Künstlern mit Gold aufgewogen (Anm. 2 und 3) oder haben dank der Beherrschung ihrer künst-

lichen Gewinnung wie beim Indigo Weltreiche erzittern und andere erstarken lassen und wurden schliesslich gar zum Symbol einer ganzen Ideologie sowie Ausdruck unserer Massenkultur. Und vergessen wir Chemiker nicht, dass die erfolgreiche Synthese des Indigo gegen Ende des letzten Jahrhunderts durch *Adolf v. Baeyer* und andere (Anm. 4) in ihrer Auswirkung höher zu werten ist als die synthetische Meisterleistung unseres sich neigenden Jahrhunderts, nämlich die Synthese von Vitamin B<sub>12</sub> durch *Eschenmoser* und *Woodward*. Fussend auf der Indigosynthese, wodurch 'jetzt der Platz eines jeden Atoms im Molekül dieses Farbstoffs auf experimentellem Wege festgestellt' ist, wie *A. v. Baeyer* abschliessend zu seinen Indigoforschungen bemerkt, wurde er zum Vater der gezielten organischen Synthese (Anm. 5).

Mit solch machtvoller Verankerung in der Kulturgeschichte des Menschen kann das Blau der Azulene sicher nicht aufwarten. Nichtsdestoweniger, wengleich kein Färbeprinzip, so trat es doch häufig bei der Verarbeitung gewisser Stoffklassen zutage und übte seinen Farbreiz aus. In Abwandlung des eingangs hervorgehobenen Zitats von *Heimendahl* [11] könnte man sogar sagen: 'Unter allen Blaus übt das Blau der Azulene den geringsten sinnlichen, aber den stärksten geistigen Farbreiz aus'.

Es soll hier versucht werden, das geistige Abenteuer der Entschlüsselung dieses Farbreizes nachzuzeichnen, was schliesslich 1936 zur strukturellen Charakterisierung einer neuen Kohlenwasserstoffklasse, eben die der Azulene, durch den Chef der Forschungsabteilung der *L. Givaudan & Cie. S.A.*, *Vernier*, *Alexander Stanislaus Pfau* und seines Mitarbeiters *Placidus Andreas Plattner*, des späteren Forschungsleiters der *F. Hoffmann-La Roche AG*, führte [12].

#### Das blaue Rätsel – es sei Azulene genannt

Vor gerade neunzig Jahren überblickt *Friedrich Wilhelm Semmler*, selbst zeitweilig mit dem Geheimnis der blauen Azulenfarbe beschäftigt, in seinem vierbändigen chemischen Werk über die ätherischen Öle [15] die bis dato vorliegenden Beobachtungen und Ergebnisse zum Thema 'blaue Farbe' und stellt fest [16]: *Unter den ätherischen Ölen findet sich eine grosse Anzahl von Bestandteilen, welche besonders in gewissen Fraktionen eine auffallend dunkelblaue Farbe annehmen, ähnlich der einer ammoniakalischen Kupferlösung. Von Natur aus bereits blaue Öle, die diese Farbe schon im Rohöl erkennen lassen, haben wir äusserst wenige; am bekanntesten ist das Kamillenöl (Matricaria Chamomilla). Dieses Öl zeigt die blaue Farbe nicht nur im Rohöl, sondern auch mehr oder weniger intensiv in allen Fraktionen. Häufig ist aber die blaue Farbe verdeckt und erscheint durch andere Farben grün, tritt aber beim Zerlegen in einzelne Fraktionen wieder als blau deutlich hervor. Gemeinsam allen blaugefärbten Fraktionen ist, dass sie bei gewöhnlichem Druck hauptsächlich zwischen 275 und 300°, aber auch höher, überdestillieren.*

Die auffallend blaue Farbe des Kamillenöls findet nach *Semmler* [17] bereits um die Mitte des 15. Jahrhunderts Erwähnung und scheint im 16. Jahrhundert bei der Taxfindung eine Rolle gespielt zu haben. Die ältesten, in Journalen publik ge-

\*Korrespondenz: Prof. Dr. H.-J. Hansen  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Winterthurerstrasse 190  
 CH-8057 Zürich



Fig. 1. Alexander Stanislaus Pfau 1889–1938 [13]



Fig. 2. Placidus Andreas Plattner 1904–1975 [14]

machten Arbeiten beschreiben die Isolierung und Ausbeutebestimmung von Kamillenöl aus älteren, getrockneten oder eingesalzene sowie aus frischen Blüten, wobei auf die schönere lasurblaue und länger haltbare Farbe des Öls aus frischen Pflanzen im Vergleich zu der weniger beständigen indigoblauen des Öls aus älteren, getrockneten Kamillen hingewiesen wird (Anm. 6).

Mit der Einführung des Kali-Kugelapparates – diesem ‘Sesam-öffne-dich’ der organischen Chemie wie *W. Strube* schreibt [19] – durch *Justus v. Liebig* 1831 war die Verbrennungsanalyse wesentlich vereinfacht und mit Verlässlichkeit allgemein anwendbar geworden (Anm. 7). Um die Mitte des 19. Jahrhunderts häuften sich demnach auch die Verbrennungsanalysen, die bei tiefblauen, mehrfach destillierten und meist konstant siedenden Fraktionen ätherischer Öle verschiedener Herkunft und Gewinnungsart vorgenommen wurden (Anm. 8). Das Dilemma all dieser Arbeiten war, dass die untersuchten Fraktionen trotz enger Siedebereiche nie rein waren, da sie aus dem Bereich der Sesquiterpenfraktionen herausgeschnitten worden waren, so dass sich die erhaltenen C,H-Werte nie zu 100% ergänzten und demnach, da Stickstoff fehlte, auf die Anwesenheit von Sauerstoff geschlossen werden musste. Hieraus ergaben sich für die den blauen Fraktionen zugrundeliegenden Verbindungen Summenformeln von etwa  $C_{20}H_{15}O$  bis  $C_{15}H_{22}O_2$ . Bestärkt wurde die Annahme der Anwesenheit von Sauerstoff noch dadurch, dass beim Kochen der blauen Fraktionen mit Natrium

oder Kalium das Verschwinden der blauen Farbe eintrat und bei wiederholter Destillation farblose Öle von ‘kräuterartigem’ Geruch erhalten wurden, deren Verbrennungsanalyse die Abwesenheit von Sauerstoff anzeigte, also für das Vorliegen von Kohlenwasserstoffen der ungefähren Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}$  sprach (Anm. 9). Um 1860 bestanden also nur noch wenige Zweifel, dass die blaue Farbe gewisser Fraktionen ätherischer Öle durch isolierbare, in ihrer Struktur aber unbekannte Verbindungen verursacht ward, wobei aufgrund der schwankenden Analysenwerte aber kaum Aussagen über die Identität oder Nichtidentität der blauen Verbindungen untereinander gemacht werden konnten (Anm. 10). Auch die Bestimmung von Dichten und Brechungsindizes führte hier nicht weiter. Zwei Chemiker jedoch, wiesen unabhängig voneinander den Weg in die Zukunft. *John Hall Gladstone* beschäftigte sich auf breiter Grundlage mit der Charakterisierung ätherischer Öle aus aller Welt und hatte bei der sorgfältigen Destillation der Öle aus Wermut, Schafgarbe und Kamille hochsiedende blaue Öle erhalten, die einander sehr ähnliche waren und nahezu identische optische Spektren ergaben. Er schreibt dazu in bezug auf das blaue Öl aus Wermut [26]: *Its solution in oils or alcohol, when examined by means of the hollow wedge and prism, give the very characteristic spectrum represented in the annexed diagram [cf. Fig. 3 und Anm. 11]. It first absorbs the orange-yellow rays near D, and afterwards the greenish-yellow, and the orange at C. At a particular depth it*

*transmits the red rays anterior to A, absorbs those between a little beyond A and a, transmits the red from a to about C, where a dark band occurs, and thence again to about midway between C and D. From this point to D there seems to be complete absorption, then a bright space followed by a darkening of the greenish rays, but it is clear again from about E till we approach G, beyond which line little light is transmitted. At a greater depth nothing is suffered to pass, except the greenish-blue rays, and the extreme red-band. ... It is proposed to give this blue neutral colouring matter the name of cœrulein.* Ohne Zweifel, das Spektrum des ‘Cœruleins’, das *Gladstone* hier so detailliert beschreibt und erstmals dokumentiert, ist dasjenige von Chamazulen (Anm. 11). Allerdings hat sich der Name ‘Cœrulein’ dafür nicht durchgesetzt. Denn im gleichen Jahr hatte *Septimus Piesse* [33] ebenfalls durch mehrfache Rektifikation ätherischer Öle unterschiedlichen Ursprungs (vor allem Kamille, Wermut und Patschuli) die gleichen blauen Öle erhalten, mit gleichem Siedepunkt ( $302^\circ$ ), gleichem spezifischen Gewicht (0.910) und gleichen optischen Eigenschaften. Er bemerkt dazu: *I have named this substance Azulene, from azure, blue* [30]. Dieser Name sollte sich im Laufe der Zeit durchsetzen, wobei der blaue Stoff aller blauen Fraktionen aus ätherischen Ölen ungeachtet seiner Identität mit dem aus den oben genannten Quellen (vgl. hierzu auch später) Azulen genannt wurde.

Zum Identitätsnachweis liess *Piesse* von seinen blauen Ölen (Kamille und

Schafgarbe) die optischen Spektren im Laboratorium von Sir David Brewster vermessen, der dazu feststellt (Anm. 13) [34]: *Between the two lines A and B of Fraunhofer's map of the spectrum – there are two groups of lines shown in that map – the two ottoes [otto variant of attar = fragment essential oil] absorb the light in these portions more powerfully than in the projections adjacent to them. No other fluid or solid on which I have made experiments acts in a similar manner; but, what is very remarkable, the earth's atmosphere exercises a similar action when the sun's light passes through its greatest thickness at sunrise and sunset.*

Eines bringt die fast poetische Beschreibung des Chamazulenspektrums durch den grossen Spektroskopiker unzweideutig zum Ausdruck: Die untersuchten blauen Öle enthalten etwas vollkommen Neues, bis dahin nicht Beobachtetes. Zwar erhöhte das sicher den 'Farbreiz des Neuen', brachte aber keine strukturellen Einsichten in den farbgebenden Stoff der blauen Öle. Die Chemiker des letzten Jahrhunderts konnten hierzu keinen weiteren Beitrag leisten, wengleich die grossen Leistungen der Farbenchemiker zu ersten umfassenden Theorien über den Zusammenhang von Farbe und Struktur durch Otto Nicolaus Witt [35] führten und die Synthese und Strukturermittlung des Indigo einen epochalen Triumph der zeitgenössischen organischen Chemie darstellte. Ja, der Einfluss der Baeyer'schen Indigoformel war so überwältigend, dass Azulenchemiker in Anbetracht des niedrigen Molekulargewichtes und Siedepunktes der blauen Öle (im Vergleich zu den bekannten Farbstoffen) sowie eines Streits, ob Azulendämpfe farblos oder blau seien (Anm. 14), spekulierten, ob nicht zwei Moleküle einer Verbindung, die in sehr naher Beziehung zu den Sesquiterpenalkoholen oder Sesquiterpenen steht, zusammentreten und 'ähnlich wie im Indigo ein Molekül mit der Gruppe  $>C=C<$  bilden können, welches bei der Destillation leicht zerfällt und beim Verdichten der Substanz sich wiederum zu der blauen Flüssigkeit vereinigt' [37].

### Durchbruch und Platzzuweisung

Die kompilatorische Leistung Semmlers darf nicht unterschätzt werden. Sie hat einen bedeutenden Einfluss auf die nachfolgenden Autoren ausgeübt, auch wenn dies in der kargen, faktenverhafteten Sprache der Wissenschaft nicht immer voll zum Ausdruck kommt.

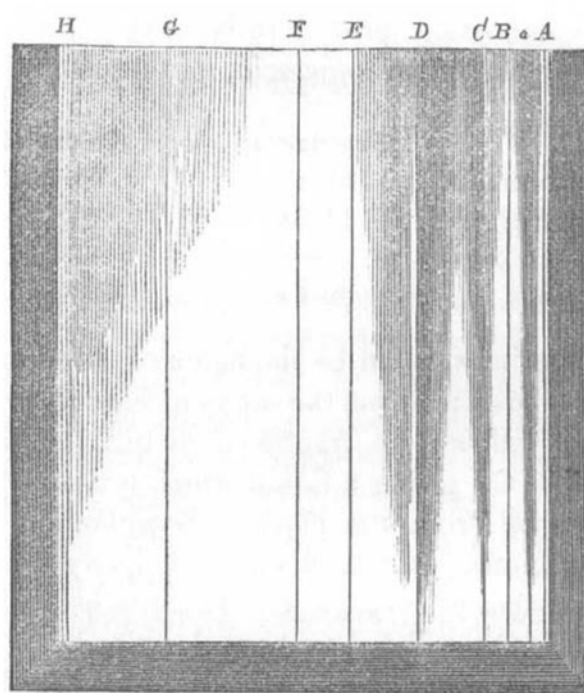


Fig. 3. Fraunhofer-Spektrum des 'blauen Öls' aus Wermut (Reproduktion aus [26]; Anm. 12)

Schon 1914–1915 gelingt Alfred E. Sherndal vom Laboratory of the Dodge and Olcott Co. mit einer in jeder Beziehung fundamentalen, ja fast seherischen Arbeit ein entscheidender Durchbruch [38]. Fussend auf Beobachtungen von Wallach und Tuttle [39] und Gadamer und Amenomiya [40] sowie früheren Arbeiten (vgl. auch Anm. 9), beschäftigt er sich mit der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf die blauen Öle. Er schreibt: *Very many oils containing sesquiterpenes and related compounds, give strong color reactions when dissolved in acetic anhydride containing a trace of sulfuric acid. Of the oils examined in this laboratory, those of gurjun, amyris, and guaiac wood give strong blue or violet colors under these conditions; santal- and cedar-wood, none* [Anm. 15]. Er findet dabei, dass sich der blaue Körper der Öle mit Mineralsäuren 'of certain strength' extrahieren und durch Verdünnen mit Wasser als blaues Öl wieder ausscheiden lässt. Diese einzigartige Eigenschaft der blauen Öle erlaubt es ihm, zum ersten Mal diese von allen Begleitstoffen zu befreien (Anm. 16). Dazu sagt er: *The substance thus obtained was a slightly viscid liquid, intensely blue in thin layers, black in quantity, with a weak phenolic odor, suggesting thymol, especially when warm.* Die Verbrennungsanalyse weist die blaue Substanz, aus Cubebenöl erhalten (Anm. 17), als Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}$  aus, womit auch das kryoskopisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht von 190 (ber. 198) gut übereinstimmt. Er spricht diesem so charakterisierten Kohlenwasserstoff den

eigentlichen, Piesse'schen Namen 'Azulen' zu.

Aber Sherndal gelingt noch eine weitere wichtige Charakterisierung, denn, wie er findet, bildet das Azulen mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein in schwarzen Nadeln kristallisierendes Pikrat, welches gemäss Analyse einen 1:1-Komplex darstellt. Dieser lässt sich leicht durch Wasser oder verdünnte Lauge wieder zerlegen und das Azulen zurückgewinnen. Mit grosser Klar- und Weitsicht formuliert er: *This ready formation of a picrate is strong evidence that the hydrocarbon possesses an aromatic structure* [Anm. 18], *since only this class of hydrocarbons has been found to yield additive compounds with picric acid, etc.* [Anm. 19]. Und etwas später kommt er nochmals darauf zurück: *The picrate of azulene, on the other hand, resembles the true additive compounds of picric acid with aromatic hydrocarbons in case of formation, decomposition by water or dilute alkalis with regeneration of the original hydrocarbon, melting point, etc. It provides an excellent means of establishing the identity of the blue substances isolated from various oils, and of effecting a final and complete purification of the blue hydrocarbon.* Das experimentelle Rüstzeug für die nachfolgenden Untersuchungen einer Vielzahl von Chemikern, die schliesslich zur Strukturaufklärung der Azulene führten, war damit geschaffen.

Aber die Überlegungen Sherndals gingen noch weiter. Er stellt fest, dass das oxidative Entfernen von H-Atomen aus Terpenen, was zu aromatischen Verbindungen

dungen führt, gut bekannt ist, wie die Überführung von Terpenen der Summenformel  $C_{10}H_{16}$  in Cymol ( $C_{10}H_{14}$ ) sowie von Sesquiterpenen der Summenformel  $C_{14}H_{24}$  in Naphthalinderivate belegen. Um zu zeigen, dass der 'nucleus of the azulene molecule' nicht sehr verschieden von dem eines Sesquiterpens sein kann, hydriert er sein Azulen in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol zu einem farblosen Öl, das Sesquiterpeneigenschaften offenbarte, das 'unglücklicherweise' aber nur vier Molequivalente Wasserstoff aufgenommen hatte. Es ergab mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure bzw. Brom/Eisessig die typische, intensive Farbreaktion des Azulens. Die nahe Verwandtschaft des Azulens zu den Sesquiterpenen war damit wahrscheinlich gemacht.

Der einzige Schönheitsfehler der *Sherndal*'schen Arbeit war die Tatsache, dass sein Azulen bei der Hydrierung nur vier Molequivalente Wasserstoff aufgenommen hatte, was ihn dazu zwang, für das Azulen eine tricyclische Struktur anzunehmen. Unter Berücksichtigung seines Aromatizitätsbefundes, der *Walach*'schen Isoprenregel und der *Semmler*'schen Sesquiterpenformulierungen kam er so zu folgenden Strukturvorschlägen (*Anm. 20*):

*R.E. Kremers* [46] greift 1923 offenbar Arbeiten von *L.F. Augspurger* aus dem Jahr 1915 wieder auf und reinigt – so wie *Augspurger* schon vor ihm (*Anm. 21*) – eine grössere Menge Schafgarbenöl nach Vacuumdestillation nach dem Verfahren von *Sherndal*. Das erhaltene Azulen, das Chamazulen ( $C_{14}H_{16}$ ) darstellte, dem er aber wie *Augspurger* die Summenformel  $C_{15}H_{18}$  zuschrieb, wurde physikalisch und spektroskopisch charakterisiert (*Anm. 22*).

Es nahm bei der Hydrierung mit  $H_2/Pd$  fünf Molequivalente Wasserstoff auf, so wie es auch schon *Augspurger* gefunden hatte (*Anm. 21*), d.h. dem voll reduzierten Azulen musste damit die Summenformel  $C_{15}H_{28}$  zugeteilt werden – mit anderen Worten, der Grundkörper konnte nur bicyclisch sein (*Anm. 23*). Darüber hinaus fand *Kremers*, im Gegensatz zu *Sherndal* (der allerdings etwas andere Bedingungen angewendet hatte), dass sich das Azulen mit Natriumamalgam, nicht aber mit Aluminiumamalgam reduzieren liess. Oxidationsversuche des Azulens mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung verliefen nicht sehr erfolgreich, doch war der Autor sicher, in Spuren Essigsäure, Aceton und eine methylierte Phthalsäure nachgewiesen zu haben. Dies veranlasste ihn dazu, die folgenden zwei Strukturvorschläge zu machen:

Die fulvenoide Struktur glaubte *Kremers* aus den Reduktionsversuchen mit den Amalgamen ableiten zu können, und im übrigen waren Fulven und seine Derivate die einzigen bekannten cyclischen Kohlenwasserstoffe, die bei niedrigem Molekulargewicht farbig waren. Darauf hatte auch schon *Sherndal* hingewiesen.

Vor genau 70 Jahren betritt dann *Leopold Ruzicka* die Szene [27]. Zwar war er schon vorher – im Rahmen seiner Arbeiten über höhere Terpene – bei der thermischen Dehydrierung von Sesquiterpenen mit Schwefel nicht nur auf Cadalin (4-Isopropyl-1,6-dimethylnaphthalin), das zusammen mit Eudalin (7-Isopropyl-1-methylazulen) etablierte Dehydrierungsprodukt von Sesquiterpenen, gestossen, sondern hatte auch blaue Fraktionen erhalten, aus denen sich Pikrate in glänzenden schwarzen Nadelchen gewinnen lies-

sen [53]. Aber erst in der Arbeit mit *E.A. Rudolph* beschäftigt er sich systematisch mit Azulenen, die er nach ihren Ursprüngen benennt (vgl. *Anm. 11*). Rigorose Reinigung der Azulene über ihre Pikrate sowie die zusätzliche Herstellung ihrer Styphnate durch Komplexbildung mit Trinitroresorcin und die Messung der entsprechenden Mischschmelzpunkte erlaubt es *Ruzicka* und *Rudolph*, Chamazulen im Kamillen- und Schafgarbenöl zu charakterisieren. Davon unterscheiden sich deutlich die Pikrate und Styphnate des aus Guajol *via* Guajen gewonnenen Guajazulens sowie des aus Eucalyptus-Globulusöl, neben Cadalin, in kleinen Mengen gebildeten Eucazolens (*Anm. 24*). Gemäss Elementaranalysen der Öle und ihrer Komplexe wird allen Azulenen die Summenformel  $C_{15}H_{18}$  zugeordnet, was, wie spätere Untersuchungen zeigen (vgl. *Anm. 11* und 22), nur für die beiden letztgenannten Azulene zutrifft (*Anm. 24*).

Die *Kremers*'schen Oxidationsversuche werden am Chamazulen überprüft. Die Oxidation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung bei Raumtemperatur verläuft nahezu vollständig, liefert aber nur ein Gemisch niederer Fettsäuren und Kohlendioxid (*Anm. 25*). Im Gegensatz zu *Kremers* Beobachtungen lässt sich aber weder Aceton noch eine Phthalsäure mit den üblichen Isolierungs- und Nachweismethoden feststellen. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass 'im Azulen kein [klassischer] aromatischer Ring vorhanden' ist.

Hydrierversuche am Cham- und Guajazulen zeigen, dass beide leicht Octahydroprodukte bilden. Mit beiden Hydrierprodukten nahezu identisch ist dabei auch das durch Hydrierung aus dem Guajen gewonnene Dihydroguajen. Da Guajol, der gut charakterisierte kristalline Vorläufer des Guajens, bicyclisch ist, und alle drei Hydrierprodukte im Prinzip gleiche physikalische Konstanten, also auch gleiche Molekularrefraktionen, aufweisen, folgern *Ruzicka* und *Rudolph*, dass auch Octahydrochamazulen bicyclisch und einfach ungesättigt sein muss. Dabei liefern Octahydroguajazulen sowie Dihydroguajen bei der Dehydrierung mit Schwefel Guajazulen und Octahydrochamazulen wieder Chamazulen. Daraus ergibt sich, dass beide Azulene sich im Skelett, nicht aber in der Lage ihrer fünf Doppelbindungen unterscheiden, was durch die nahezu identischen Spektren im Sichtbaren der beiden Azulene untermauert wird (*Anm. 26*). Die Autoren fassen dann die bis dato vorliegenden Ergebnisse der Azulenforschungen (*Anm. 27*) wie folgt zusammen: Die Schlussfolgerungen, die aus der bis-

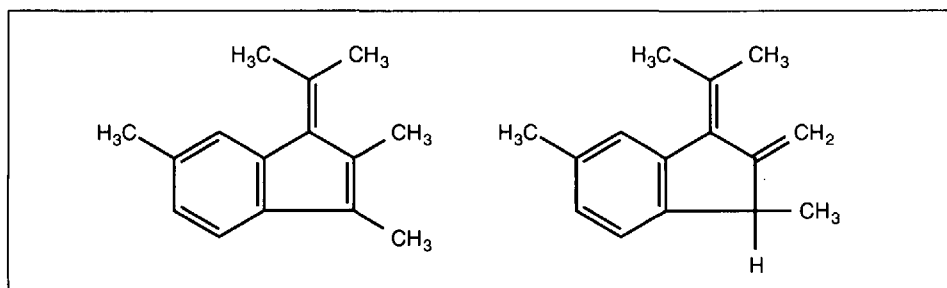
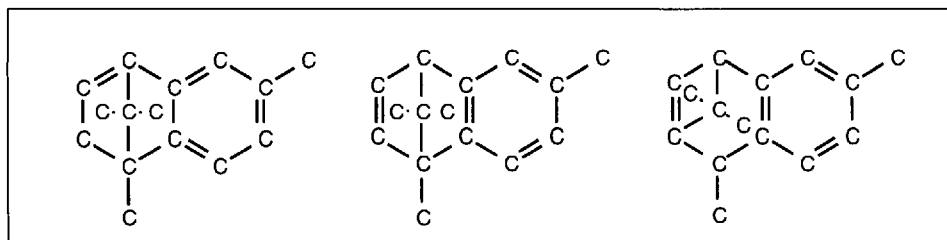




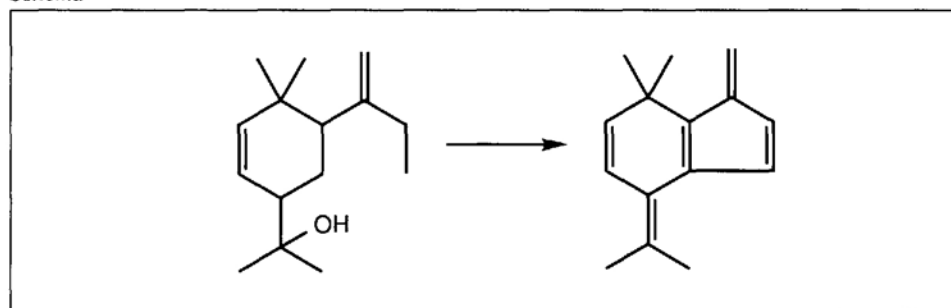
Fig. 4. Die gebundenen Laborjournale von A.S. Pfau und P.A. Plattner sowie ihres Mitarbeiters O. Kuenzy aus den Jahren 1929–1938 in der L. Givaudan & Cie. S.A., Vernier

herigen Untersuchung der Azulene für deren Konstitutionsermittlung gezogen werden können, sind äusserst gering. Es steht nur soviel fest, dass die Farbe der Azulene durch eine besondere, bisher unbekannte Gruppierungsart von fünf Doppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen Kohlenstoffgerüst, das mit dem mancher Sesquiterpenverbindungen im nahen Zusammenhang steht (wenn nicht mit demselben identisch ist), bedingt wird.

Kremers Strukturvorstellungen waren also vom Tisch. Fulvenderivate könnten aber bei 'geschickter Lagerung' der zusätzlichen Doppelbindungen für die blaue Farbe der Azulene verantwortlich sein. Was Ruzicka darunter verstand, offenbart er einige Jahre später in einer Arbeit mit A.G. van Veen [57] und dann nochmals in der bedeutenderen Veröffentlichung mit A.J. Haagen-Smit [52]. Die Arbeiten zur Konstitutionsermittlung des Elemols hatten zu dem weiter unten stehenden Strukturvorschlag geführt [57] (siehe hierzu z.B. auch [59]). Elemol oder das daraus erhältliche Elemen gab beim Dehydrieren mit Selen – nicht aber mit Schwefel – neben viel Eudalin in etwa 1% Ausbeute das violettfarbene Elemazulen, das nicht identisch war mit Chamazulen und auch nicht mit dem Schwefeldehydrierungsprodukt des Guajens, dem S-Guajazulen. Das nun vorangestellte S sollte dabei auf die Bildungsart mit Schwefel hinweisen. Denn bei der Dehydrierung von Guajen mit Selen konnten Ruzicka und Haagen-Smit ein weiteres violettfarbendes Se-Guajazulen

beobachten, das in einem langwierigen Prozedere gewonnen und gereinigt, d.h. von S-Guajazulen befreit werden musste. Die Mischschmelzpunkte der Pikrate wie auch der Styphnate wiesen deutliche Depressionen auf. Damit war klar, dass sowohl Elemazulen als auch Se-Guajazulen zwei neue, blauviolette Azulene darstellten, deren Verbrennungsanalysen im Einklang mit der Summenformel  $C_{15}H_{18}$  standen, sie somit also auch als Isomere der anderen Azulene auswiesen (Anm. 28). Aus dem Strukturvorschlag für das Elemol konnte man leicht durch Cyclisierung und Dehydrierung die Struktur eines fulvenoiden Azulenkörpers ableiten:

Schema



'der aller Voraussicht nach tief gefärbt sein müsste', denn es schien nicht unwahrscheinlich, 'dass eine Konjugation zweier Ringe mit gekreuzten Doppelbindungen Blau- oder Violett färbung zur Folge haben könnte'. Abschliessend heisst es dann noch: Um weiter in die Konstitution der Azulene, denen doch wohl ein

ähnliches Aufbauprinzip zugrunde liegt, einzudringen, wird man in erster Linie trachten müssen, die Konstitution derjenigen Sesquiterpenverbindungen aufzuklären, die bei der Dehydrierung ein Azulen liefern.

Das etwa war der Stand der Dinge als A.S. Pfau sich im Rahmen seiner Riechstoffforschungen bei Givaudan eingehender mit der Farbkomponente blauer Fraktionen bei dehydrierten Riechstoffen zu befassen begann – ab Mitte 1929 unterstützt von dem jungen Chemiker P.A. Plattner, der gerade bei Professor Emile Cherbulez in Genf promoviert hatte (Anm. 29 und Fig. 4).

Prof. Dr. M. Pfau, Paris, danke ich für die Photographie seines Vaters und für die Zurverfügungstellung von Kopien von Nachrufen auf seinen Vater. Der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel, danke ich für die Photographie von P.A. Plattner. Dr. G. Fräter, Givaudan-Roure Forschung AG, Dübendorf, hat freundlicherweise die Laborjournale von Pfau, Plattner und Kuenzy 'ausgegraben' und zur Verfügung gestellt.

Schliesslich möchte ich mich herzlich bei unserer Bibliothekarin, Frau *Veronika Herdeg*, bedanken, die mir mit steter Geduld auch älteste Literatur zugänglich gemacht hat.

### Anmerkungen

*Anm. 1.* Schon im dritten Satz des Ersten Teils des Romans heisst es: 'Nicht die Schätze sind es, die ein so unaussprechliches Verlangen in mir geweckt haben', sagte er zu sich selbst; 'fern ab liegt mir alle Habsucht: aber die blaue Blume seh'n ich mich zu erblicken. Sie liegt mir unaufhörlich im Sinn'. Und etwas später: Was ihn aber mit voller Macht anzog, war eine hohe lichtblaue Blume, die zunächst der Quelle stand, und ihn mit ihren breiten, glänzenden Blättern berührte. Rund um sie her standen unzählige Blumen aller Farben, und der köstlichste Geruch erfüllte die Luft. Er sah nichts als die blaue Blume, und betrachtete sie lange mit unnennbarer Zärtlichkeit (nach [3]).

*Anm. 2.* Bereits *Marco Polo* weist als aufmerksamer Beobachter und Kaufmann in seinem berühmten Reisebericht auf das Vorkommen des Lapislazuli, dessen im Mittelalter und bis zu Beginn des letzten Jahrhunderts reichende, kostspielige und mühsame feine Vermahlung Ultramarin ergab, im nordöstlichen Afghanistan hin und erwähnt die Gewinnung von gutem Indigo im westlichen Indien 'aus einem Kraute, das mit den Wurzeln ausgerupft und in Wasserkübel geworfen wird, worin man es liegen lässt, bis es fault; darauf pressen sie den Saft aus' (nach [4a]). In neuerer Zeit wird der Reisebericht von *Marco Polo* allerdings in einem anderen Lichte gesehen. Ausgehend von Forschungen von *Herbert Franke* kommt *Frances Wood* [4b] aufgrund ihrer umfangreichen Analysen der vielen vorliegenden Texte zum Reisebericht von *Marco Polo* zu dem Schluss, dass dieser nie über Konstantinopel hinausgekommen ist und seine teils detaillierten Kenntnisse aus zeitgenössischen – vor allem persischen – Berichten zusammengetragen hat.

*Anm. 3.* *Ploss* [5] zitiert aus dem Tagebuch von *Albrecht Dürer*: 'Ich hab dem für 12 Ducaten Kunst für ein Untz gut Ultermarin geben', d.h. er tauschte Drucke im Werte von 12 Dukaten – was 42 g Gold entspricht – gegen 30 g Ultramarin ein. Zur Chemiegeschichte des Lapislazuli und Ultramarins siehe [6].

*Anm. 4.* *A. v. Baeyer* vollendete seine erste Indigosynthese 1880 [7], zu einer

Zeit, da ihm die Struktur des Indigo noch nicht bekannt war. Die etwas später von ihm aufgestellte Indigoformel enthielt die Indoxylreste noch in *cis*-Anordnung. Erst *Posner* klärte 1926 ihre *trans*-Anordnung durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse auf (vgl. hierzu [8][9]).

*Anm. 5.* Vgl. hierzu den von *Hermann Kolbe* veranlassten und mit seinen Bemerkungen gewürzten Nachdruck der Festrede 'Die chemische Synthese, ein chemischer Traum', die *A. v. Baeyer* am 25. Juli 1878, also kurz vor seiner ersten Indigosynthese und der Strukturermittlung dieses Farbstoffs, vor der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München gehalten hat [10].

*Anm. 6.* Über diese Arbeit des Apothekers *Zeller* berichtet *Buchner* 1827 in seinem *Repertorium für die Pharmazie* [18] unter der Rubrik 'Anzeigen und Prüfungen nützlicher Beobachtungen, Entdeckungen und Erfindungen', weist aber eingangs seines Berichtes noch auf eine weitere Arbeit eines Herrn *Gamprecht* hin, der in *Brandes Archiv* seine Ergebnisse der Ölgewinnung aus trockenen Kamillen mitgeteilt hatte.

*Anm. 7.* Siehe [20]. Es sei daran erinnert, dass *J.B. Dumas* im selben Jahr eine einfache quantitative Stickstoff-Bestimmungsmethode beschrieb [21].

*Anm. 8.* Blau- bis grünblaugefärbte Fraktionen ätherischer Öle wurden nach *Semmler* [22] bei der Verarbeitung von Spezies der *Piperaceae*, *Aristolochiaceae*, *Lauraceae*, *Geraniaceae*, *Zygophyllaceae*, *Meliaceae*, *Turneraceae*, *Araliaceae*, *Umbelliferae*, *Labiatae*, *Valerianaceae* und *Compositae* erhalten (bzgl. einer neueren Zusammenstellung siehe [23]). Bis Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts lagen vor allem Untersuchungen der Öle aus Kamille, Schafgarbe, Wermut, Pichourimbohne und des Galbanumharzes vor (vgl. *Anm. 9*).

*Anm. 9.* Zum Beispiel findet *P. Mössmer* [24] bei der trockenen Destillation des durch eine Wasserdampfdestillation vorbehandelten Galbanumharzes ein mit dem Umbelliferon zugleich übergehendes blaues Öl, dem er durch mehrfaches Auskochen mit Wasser und dann mit verdünnter Kalilauge alles Umbelliferon entzieht. Trocknung und erneute Rektifikation des ziemlich dickflüssigen Öls unter Verwerfung der ersten und der letzten Partien lieferte dann ein 'prächtig blaues Öl, von so rein und tief azurblauer Farbe,

wie sie eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd zeigt.... Sein Siedepunkt liegt bei 289°C'. Das Öl liess sich über Ätzkalk rektifizieren, ohne seine Farbe zu verlieren. Alkoholische Eisenchloridlösung verwandelte die Farbe in lichtgrün, und Salpetersäure färbte es in der Kälte gelbrot, beim Erhitzen dunkler. In Schwefelsäure wurde es braungelb. Mit Brom verharzte es unter starker Bromwasserstoffentwicklung. Vier Verbrennungsanalysen ergaben C,H-Werte von 83.63–83.85% bzw. 10.30–10.57%, woraus sich als einfachste Summenformeln  $C_{20}H_{15}O$  oder  $C_{20}H_{30}O$  ableiten liessen. Die schon erwähnte Reduktion mit Natrium oder Kalium ergab für das erhaltene farblose Öl C,H-Verbrennungswerte im Einklang mit einer Summenformel  $C_{20}H_{30}$ . *Mössmer* mutmasst deshalb, dass das blaue Öl und der daraus gebildete Kohlenwasserstoff in gleicher Beziehung zueinander stehen könnten wie ein Alkohol zu seinem 'Hydrür', eine Vorstellung, die sich allgemein für die blauen Öle bis zu Beginn unseres Jahrhunderts hielt. Schliesslich weist *Mössmer* noch auf die Ähnlichkeit der 'eigenthümlichen blauen Farbe' des Kamillenöls und seines Galbanumöls hin.

*Anm. 10.* Vgl. hierzu die kritische Sichtung von *J. Kachler* [25].

*Anm. 11.* Bis in die 50er Jahre unseres Jahrhunderts herrschte Unklarheit über die Struktur des Hauptazulens aus Kamille, Schafgarbe und Wermut, das *Ruzicka* und *Rudolph* [27] nach seiner Hauptquelle (*Matricaria chamomilla*) Chamazulen nannten. Erst *F. Šorm et al.* [28] sowie *A. Meisels* und *A. Weizmann* [29] wiesen 1953 nach, dass es sich dabei um 7-Ethyl-1,4-dimethylazulen ( $C_{14}H_{16}$ ) handelt, das durch Decarboxylierung und Dehydrierung eines entsprechenden Sesquiterpenlactons (Matricin) sehr leicht entsteht. – Den angeführten *Fraunhofer*'schen Linien entsprechen folgende Wellenlängen (nm; in eckigen Klammern das verantwortliche Element; aus [30]): A 762.1/759.4 [O], B 687.0 [O], C 656.3 [H], D 589.6/589.0 [Na], E 527.0 [Fe], F 486.1 [H], G 434.0 [H] und H 396.8 [Ca]. Für Chamazulen, dessen Spektrum sich nur minim von dem seines Homologen Guajazulen (7-Isopropyl-1,4-dimethylazulen;  $C_{15}H_{18}$ ), das in untergeordneter Menge ebenfalls im destillierten Kamillenöl vorkommt, unterscheidet [27], gibt *Plattner* [31] die folgenden 'Azulenbanden' an (nm; *f* = stark, *s* = schwach): 735*f* (733), 698*s* (n.a.), 664*f* (ca. 656), 633*s* (n.a.), 605*f* (601), 578*s* (576), 557*s* (n.a.), 538 (n.a.). Vergleicht man diese mit den in den Klammern

mern angegebenen und mit den *Fraunhofer*'schen Linien aus dem abgebildeten Spektrum berechneten Bandenlagen (n.a. = nicht aufgelöst), so erkennt man, dass *Gladstone* in der Tat das erste optische Spektrum von Chamazulen beschreibt.

*Anm. 12.* Die Darstellung und der Druck solcher optischer Spektren, oder '*Fraunhofer*'s map' wie *Brewster* sie nennt, bedeutete zu jener Zeit einen rechten Aufwand, denn sie mussten Linie für Linie vermessen, gezeichnet und dann für den Druck in Stein gestochen werden. Häufig wurde dabei der Steinschneider noch angegeben (vgl. hierzu z.B. eine Arbeit von *Alexander Mitscherlich* 'Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper' von 1864 [32]).

*Anm. 13.* In seiner Arbeit erwähnt *Gladstone* ([26], S. 15), dass er Proben von den blauen Anteilen des Kamillen- und Schafgarbenöls von Dr. *J.H. Gilbert* erhalten hätte, welche für diesen schon vor 23 Jahren hergestellt worden wären und ihre prächtige blaue Farbe bewahrt hatten. In einer Fussnote ([26], S. 16) weist er darauf hin, dass Sir *David Brewster* diese Proben bereits vor vielen Jahren optisch untersucht und dabei die Absorptionen nahe der A-Linie beobachtet hätte.

*Anm. 14.* *G. Bornemann* vertrat diese Ansicht (vgl. [36]).

*Anm. 15.* Weitere Farbttests, basierend auf der Dehydrierung von Azulenvorläufern, wurden in der Folge von *S.* und *H. Sabetay* (Brom in Chloroform) [41] sowie *A. Müller* (4-(Dimethylamino)benzaldehyd in Eisessig) [42] entwickelt. Sie dienen vor allem zum Aufspüren azulenogener Sesquiterpene in ätherischen Ölen verschiedenster Provenienz (vgl. hierzu auch [23][43]).

*Anm. 16.* Siehe hierzu die späteren Arbeiten von *Plattner* und *Heilbronner* [44].

*Anm. 17.* *Sherndal* hatte also Guajazulen [27] in der Hand, das er durch seine Methode (Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure) auch aus Gurjunöl erhielt. Das Pikrat schmolz bei 122°.

*Anm. 18.* Natürlich war *Sherndal* im *Kekulé*'schen Aromatizitätskonzept verhaftet und weist sogar auf die Isomerie dieses neuen, hochungesättigten blauen Kohlenwasserstoffs zu einem Naphthalinohomologen  $C_{10}H_8 \cdot C_5H_{10}$  hin. Liest man diese vorausschauenden Aussagen, so

staunt man über *H. Pommers* apodiktische Einleitungssätze zu seinem 35 Jahre später erschienenen Artikel 'Über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Azulene': 'Das Azulene hat keine aromatischen Eigenschaften. Man kann es als cyclisches Polyen bezeichnen' [45]. Als einfühlsamer Leser ist man geneigt hinzuzufügen: 'Basta!'

*Anm. 19.*  $\pi$ -Säure/Base-Komplexe von aromatischen Verbindungen waren zur Zeit *Sherndals* schon gut bekannt und untersucht (vgl. z.B. [46] und dort zit. Lit.).

*Anm. 20.* *J. Bredt* hat seine 'Brückenkopf'-Regel [47] erst 1924, am Ende seiner Terpenforschungen publiziert (vgl. hierzu auch [48]).

*Anm. 21.* Von *Augspurger* liegt nur eine sehr fragmentarische Mitteilung [50] vor, die auch noch einen sinnentstellenden Druckfehler enthält. Immerhin geht aus ihr hervor, dass ihm mehrere 100 cm<sup>3</sup> einer hochsiedenden blauen Fraktion von Schafgarbenöl zur Verfügung standen, die er nach der Methode von *Sherndal* weiter gereinigt hatte. Das bedeutet, dass *Augspurger* Chamazulen in der Hand gehabt haben musste (siehe auch *Anm. 11*). Die Entfärbung der reinen Probe bei der Reduktion mit H<sub>2</sub>/Pd wird nur kursorisch erwähnt. *Kremers* standen mehrere Liter Schafgarbenöl aus derselben Quelle (Prof. *E.R. Miller*) zur Verfügung. Er erwähnt in seiner Arbeit, dass die plötzliche Krankheit und der Tod *Augspurger* daran gehindert hätten, alle seine Forschungsergebnisse, die *Kremers* offenbar zur Verfügung standen, zu veröffentlichen.

*Anm. 22.* *Kremers* findet in der Tat für das Pikrat einen Schmelzpunkt (110–115°), der dem des Chamazulens entspricht (115° [27]), aber deutlich von dem von *Sherndal* für sein Azulene (Guajazulen) angegebenen (122°) abweicht. Die C,H-Analyse erlaubt es kaum, zwischen Chamazulen (C 91.25%, H 8.75%) und Guajazulen (C 90.85%, H 9.15%) zu unterscheiden, was auch für die Pikrate und alle anderen  $\pi$ -Komplexe gilt. Bis 1953 (vgl. *Anm. 11*) wurde unter dem Einfluss der *Wallach*'schen Isoprenregel aus den Werten der Verbrennungsanalysen für Chamazulen die Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>18</sub> abgeleitet (vgl. hierzu z.B. auch [27]).

*Anm. 23.* Acht Jahre später charakterisieren *Ruzicka* und *Haagen-Smit* verschiedene Decahydroazulene [51][52].

*Anm. 24.* Eucazulen wurde später von *Pfau* und *Plattner* als Guajazulen erkannt (vgl. später).

*Anm. 25.* *K.S. Birrell*, der als erster kristallisiertes Guajazulen erhalten hatte [54], ozonisierte, einer Arbeit von *J. Melville* folgend [55], partiell hydriertes Guajazulen (Aufnahme 2.7 Molequivalente Wasserstoff) und erhielt Ameisensäure, Isobuttersäure,  $\alpha$ -Methylglutarsäure und eine Säure C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>COOH unbekannter Struktur, die als kristalline *p*-Phenylphenylester charakterisiert wurden [56]. Er sah diese Ergebnisse im Einklang stehend mit dem Strukturvorschlag für Azulene von *Ruzicka* und *van Veen* (siehe Haupttext) [57].

*Anm. 26.* Die Spektren wurden im Laboratorium von Prof. *V. Henri* im Chemischen Institut der Universität Zürich gemessen.

*Anm. 27.* Es wird hier nicht auf die Arbeiten von *J. Herzenberg* und *S. Ruhemann* sowie *S. Ruhemann* und *K. Levy* [58] eingegangen, die Azulene aus Braunkohlenteer isoliert hatten und mit denen *Ruzicka* sich in seinen Arbeiten eingehend auseinandersetzt.

*Anm. 28.* Elemazulen erwies sich später als identisch mit Vetivazulen (2-Isopropyl-4,8-dimethylazulen) und Se-Guajazulen stellte sich als Stellungsisomeres des Guajazulens (7-Isopropyl-2,4-dimethylazulen) heraus (vgl. [23][43]).

*Anm. 29.* Für die nachfolgenden Ausführungen standen die gebundenen Laborjournale von *Pfau* (Bd. XI–XVI), *Plattner* (Bd. I–XII) und ihres Mitarbeiters *O. Kuenzy* (Bd. A–H) zur Verfügung (vgl. Fig. 4). Die Journale von *Pfau* sind in schwarzem, die von *Plattner* und *Kuenzy* in braunem Halbleinen gebunden. Jeder einzelne Band umfasst 360 Seiten und ist in der Regel mit einem Inhaltsverzeichnis versehen, das sich bei *Pfau* als Gesamtregister auf die zusammengebundenen Journale bezieht. Die einzelnen Versuche sind nicht seiten- sondern themenchronologisch aufgeführt und nicht immer datiert.

Bd. XVI endet bei *Pfau* Anfang August 1938. Die letzte datierte Eintragung stammt vom 5.8.1938 und bezieht sich auf die Isolierung von Guajazulen aus dem Reaktionsgemisch der schon mehrfach wiederholten Schwefeldehydrierung von Gurjunen. Am 14.8.1938 starb *Pfau* überraschend im Alter von nicht ganz 49 Jahren. In einem der Nachrufe auf ihn heisst es (vgl. [13], *Riechstoffe*): 'Am Abend vor

seinem Tode, bei hereinbrechender Nacht, begann er mit der Redaktion der Fortsetzung seiner ersten Veröffentlichungen über die Azulene. Den Morgen sollte er nicht mehr erleben'.

Bei Plattner endet Bd. VII mit der S. 158, da er im Herbst 1937 die Givaudan verliess und in den Arbeitskreis von L. Ruzicka an der ETH-Zürich eintrat. Die letzten Eintragungen (Bd. VII, S. 150–158; nicht datiert) beziehen sich auf die Synthese von Vetivazulen durch thermische Umsetzung von 2-Isopropyl-4,8-dimethylindan mit Diazoessigsäureethylester. Die Veröffentlichung dazu erschien erst nach dem Tod von Pfau [60].

Aus dem Studium der Laborjournale von Pfau und Plattner, in welchen die Versuche, die im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung der Azulene, der sie häufig begleitenden Naphthalinderivate und ihrer Sesquiterpenvorläufer stehen, nur einen untergeordneten Platz einnehmen, lassen sich folgende allgemeine Schlüsse ziehen: Pfau befasste sich schon vor dem Eintritt Plattners in die Givaudan mit der Charakterisierung des Vetiveröls und der Isolierung und Reinigung der darin enthaltenen Vetivone, was schliesslich durch fraktionierte Kristallisation ihrer Semicarbazone gelang. Dehydrierungsexperimente führten neben dem neuen, violettfarbenen Vetivazulen zu einer Reihe von Begleitprodukten, die Pfau in mühseliger Kleinarbeit isolierte und charakterisierte. Für Azulenversuche und ihre Auswertung war demnach Pfau zuständig. Plattner war von Anfang an für alle systematischen Untersuchungen wie z.B. der Ausarbeitung quantitativer Ozonolysen, der Testung neuer Trennverfahren wie der Chromatographie nach Brockmann und der quantitativen Absorptionsspektroskopie (es sei in diesem Zusammenhang an die späteren 'Plattner-Regeln' erinnert [31]) verantwortlich. Erst die vielen Versuche Plattners ermöglichten es, auch den Grundkörper der Azulene zu isolieren und in reiner Form zu erhalten (siehe später).

Kuenzy kam vor allem ins Spiel, wenn es galt, Ausgangsmaterialien zu synthetisieren oder neue Synthesewege zu erproben.

[1] Antonius Anthon, 'Vorlesungen über die Esskunst – Darin zum ersten Male die Weltanschauung des Esskünstlers, die Prinzipien der Esskunst und ihre Beziehungen zur Geschichte, den anderen schönen Künsten, der Moral und vieles mehr umfassend dargestellt wird. Den kultivierten Freunden der Tafel zum geistigen Genusse dargebo-

- ten und gewidmet', Leipzig, 1838, bei Otto Wiegand, S. 178.
- [2] E. Heller, 'Wie Farben wirken', Rowohlt Verlag GmbH, Reinbek bei Hamburg, 1989, S. 121ff.
- [3] Novalis, 'Heinrich von Ofterdingen', Hrsg. Wolfgang Frühwald, Philipp Reclam jun. GmbH & Co., Stuttgart, 1987.a
- [4] a) 'Die Reisen des Venezianers Marco Polo im 13. Jahrhundert', bearbeitet und herausgegeben von Hans Lemke, Gutenberg-Verlag, Hamburg, 1908, S. 122, 475, 481 und 483; b) F. Wood, 'Did Marco Polo Go to China?', Martin Secker & Warburg Ltd., London, 1995 (Deutsch: R. Piper GmbH & Co. KG, München, 1996).
- [5] E.E. Ploss, 'Ein Buch von alten Farben. Technologie der Textilfarben im Mittelalter mit einem Ausblick auf die festen Farben', Verlag Moos & Partner KG, 6. Aufl., München, 1989, S. 102.
- [6] F. Seel, G. Schäfer, H.-J. Güttler, G. Simon, 'Das Geheimnis des Lapislazuli', *Chem. uns. Zeit* **1974**, 8, 65.
- [7] A. v. Baeyer, DRP Nr. 11857, 1880; A. v. Baeyer, V. Drewsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 2856 sowie A. v. Baeyer, *ibid.* **1883**, 16, 2188 und dort zit. Lit.
- [8] H. Zollinger, 'Color Chemistry', VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim – New York, 1987, S. 152ff und dort zit. Lit.
- [9] H. Schweppe, 'Handbuch der Naturfarbstoffe', ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech, 1992, S. 282ff und dort zit. Lit.
- [10] *J. Prakt. Chem.* **1878**, 18, 432.
- [11] E. Heimendahl, 'Licht und Farbe, Ordnung und Funktion der Farbwelt', Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1961, S. 205.
- [12] A.S. Pfau, P.A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1936**, 19, 858.
- [13] Y.R. Naves, 'Alexandre Stanislas Pfau', *Helv. Chim. Acta* **1938**, 21, 1562; s.a.: *Riechstoffindustrie* **1938**, XIII, 189; *The Parfumery and Essential Oil Record* **1938**, 350; *La Revue de Chimie Industrielle* **1938**, 47, 319.
- [14] A. Fürst, 'Placidus Andreas Plattner', *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 2109.
- [15] F.W. Semmler, 'Die ätherischen Öle', Verlag von Veit & Comp., Leipzig, 1906.
- [16] Siehe: [15], Bd. 3, S. 260.
- [17] Siehe: [15], Bd. 3, S. 264.
- [18] *Buchner's Repert. Pharm.* **1827**, 25, 467.
- [19] W. Strube, 'Der historische Weg der Chemie', Bd. 1 und 2, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980, Bd. 2, S. 112.
- [20] *Poggendorff's Ann.* **1831**, 31.
- [21] *Ann. Chim. Phys.* **1831**, 47, 198.
- [22] Siehe: [15], Bd. 3, S. 261ff.
- [23] M. Gordon, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 127.
- [24] P. Mössmer, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, 119, 257.
- [25] J. Kachler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, 4, 36.
- [26] J.H. Gladstone, *J. Chem. Soc.* **1863**, 2(II), 1.
- [27] L. Ruzicka, E.A. Rudolph, *Helv. Chim. Acta* **1926**, 9, 118.
- [28] F. Sorm, J. Novák, V. Herout, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1953**, 18, 527.
- [29] A. Meisels, A. Weizmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3865.
- [30] 'Handbook of Chemistry and Physics', CRC Press Inc., 70th edn., Boca Raton/Florida, 1989–1990.
- [31] P.A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1941**, 24, 283E.
- [32] *Poggendorff's Ann.* **1864**, 121, 459.
- [33] S. Piesse, *Chem. News* **1863**, 7, 245; s.a.: *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1863**, 57, 1016.
- [34] S. Piesse, *Chem. News* **1863**, 7, 273.
- [35] O.N. Witt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 522.
- [36] G. Bornemann, 'Die flüchtigen Öle des Pflanzenreichs', Vogt-Verlag, Weimar, 1891, S.75; vgl. auch *Chem. Centralbl.* **1883**, 14(III), 205.
- [37] Siehe [15], Bd. 3, S. 266ff; vgl. hierzu auch: K. Bartelt, 'Die Terpene und Campherarten', Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, 1908, S. 4.
- [38] A.E. Sherndal, *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, 37, 167, 1537.
- [39] O. Wallach, F.E. Tuttle, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, 279, 391.
- [40] J. Gadamer, T. Amenomiya, *Arch. Pharm.* **1903**, 241, 22.
- [41] S. Sabetay, H. Sabetay, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1934**, 199, 313.
- [42] A. Müller, *J. Prakt. Chem.* **1938**, 151, 233; *ibid.* **1939**, 153, 77 sowie **1940**, 156, 179.
- [43] A.J. Haagen-Smit, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1948**, 5, 40.
- [44] P.A. Plattner, E. Heilbronner, S. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 1036; E. Heilbronner, M. Simonetta, *ibid.* **1952**, 35, 2049; L.H. Chopard-dit-Jean, E. Heilbronner, *ibid.* **1952**, 35, 2170.
- [45] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 281.
- [46] G. Bruni, *Chem.-Ztg.* **1906**, 30, 568.
- [47] J. Bredt, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 437, 1.
- [48] G.L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, 3, 41.
- [49] R.E. Kremers, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45, 717.
- [50] L.F. Augspurger, *Science* **1915**, 42 (N. S.), 100.
- [51] L. Ruzicka, A.J. Haagen-Smit, *Helv. Chim. Acta* **1931**, 14, 1131.
- [52] L. Ruzicka, A.J. Haagen-Smit, *Helv. Chim. Acta* **1931**, 14, 1104.
- [53] L. Ruzicka, S. Pontalti, F. Balas, *Helv. Chim. Acta* **1923**, 6, 855.
- [54] K.S. Birrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1248.
- [55] J. Melville, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3288.
- [56] K.S. Birrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 893.
- [57] L. Ruzicka, A.G. van Veen, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 70.
- [58] J. Herzenberg, S. Ruhemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2249; S. Ruhemann, K. Levy, *ibid.* **1927**, 60, 2459.
- [59] G. Rücker, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 895.
- [60] A.S. Pfau, P.A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1939**, 22, 202.