



Doctoral Thesis

Eigenschaften und Synthesen natürlicher Azulene

Author(s):

Meier, Werner

Publication Date:

1954

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089730> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2098

Eigenschaften und Synthesen natürlicher Azulene

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Werner Meier

dipl. Naturwissenschaftler

von Büren (So)

Referent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Zürich 1954

Offsetdruck: Schmidberger & Müller, Kilchberg-Zeh.

Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Nach einem einleitenden Kapitel über Entstehung und Isolierung natürlicher Azulene wird ihre Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung von Sesquiterpenen an einigen Beispielen aus der Literatur diskutiert. Die natürlichen Azulene sind kurz beschrieben und ihre physikalischen Eigenschaften sowie diejenigen ihrer Derivate zusammengestellt.

2. Aus dem bei der Dehydrierung von Guajen mit Selen entstehenden Azulengemisch wurde Se-Guaj-azulen erstmals in reiner Form isoliert und näher charakterisiert.

3. Die Identität von Vetiv- und Elem-azulen konnte durch Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften exakt bewiesen werden.

4. Zur nähern Charakterisierung wurden grössere Mengen Cham-azulen aus Kamillenöl isoliert.

5. Ausgehend von d-Carvon wurde das 2-Methyl-5-isopropyl-suberon auf eindeutige Weise hergestellt und durch oxydativen Abbau in die 2-Methyl-5-isopropyl-pimelinsäure übergeführt. Das Keton ist mit den von H. NEUMANN (79) aus d-Menthon und l-Carvomenthon durch Ringerweiterung erhaltenen Suberonderivaten nicht identisch. Die aus diesen Verbindungen hergestellten Abbausäuren konnten nach Vergleich mit den eigenen Präparaten einwandfrei als 2-Methyl-5-isopropyl-pimelinsäuren identifiziert werden.

6. Ausgehend von 2-Methyl-5-isopropyl-suberon wurde nach einer neuen Methode das Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüst aufgebaut. Durch Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe wurde das 1,4-Dimethyl-7-isopropyl- (Guaj-azulen) und das 2,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (Se-Guaj-azulen) hergestellt. Somit ist erstmals eine eindeutige Synthese dieser wichtigen natürlichen Azulene beschrieben. Ferner ist durch die Her-

stellung des 2,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulens bewiesen, dass das mit ihm identische Se-Guaj-azulen bei Dehydrierungen aus dem Guaj-azulen durch Wanderung der Methylgruppe vom C-Atom 1 des Azulengerüsts an das C-Atom 2 entsteht.

7. Durch Dehydrierung des bicyclischen Kohlenwasserstoffes, welcher mit Schwefel bei $200 - 220^{\circ}$ in 2,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen überging, mit Palladiumkohle bei $300 - 330^{\circ}$ wurde das iso-Guaj-azulen, ein weiteres Umlagerungsprodukt des Guaj-azulens, erhalten.

Für dieses Azulen ist auf Grund des Spektrums sowie der Entstehungsweise die Struktur eines 2,5-Dimethyl-7-isopropyl-azulens vorgeschlagen.

8. Im letzten Kapitel sind die bisherigen Kenntnisse über die Wanderungen von Substituenten am Azulenkerneln im Zusammenhang mit den eigenen Arbeiten besprochen.

Die bevorzugte Wanderungsrichtung der Substituenten von Stellung 1 nach Stellung 2 im Fünfring des Azulenkernelns konnte auch am Beispiel der Umlagerung von Guaj- in Se-Guaj-azulen gezeigt werden.

Auf Grund der sehr wahrscheinlichen Konstitution des iso-Guaj-azulens als 2,5-Dimethyl-7-isopropyl-azulen scheint auch eine Wanderung von Substituenten im Siebenring von Stellung 4 nach Stellung 5 vor sich zu gehen. Dieser Befund bedarf noch einer weiteren Abklärung.
