

Beiträge zur Kenntnis der Azulene

Doctoral Thesis**Author(s):**

Jirasek, Karl

Publication date:

1950

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000101353>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Beiträge zur Kenntnis der Azulene

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
KARL JIRASEK

chem. tschechoslowakischer Staatsangehöriger

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

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

ST. GALLEN 1950

Buchdruckerei Gebr. Loehrer

V. Zusammenfassung.

1. Nach einem kurzen Rückblick auf die Konstitutions-Aufklärung der Azulene werden die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe sowohl beim Azulen-Grundkörper als auch bei substituierten Azulen-Derivaten diskutiert. Der Einfluss von Alkyl-Resten und funktionellen Gruppen im Molekül auf die Lage der Absorptionsbanden des Azulen-Grundkörpers wird einer näheren Betrachtung unterzogen. Es wird dabei an Hand des 2-Aethyl-azulens und des 2-n-Propyl-azulens neuerdings die Vermutung bestätigt, dass nur die Stellung, nicht aber die Grösse von Alkyl-Resten einen wesentlichen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet ausübt. Die Spektren der in dieser Arbeit hergestellten Azulen-Derivate werden diskutiert und mit bekannten ähnlichen Azulen-Derivaten in den verschiedenen Spektralgruppen verglichen.

2. Nach einer kurzen Auseinanderlegung der bisherigen Darstellungsmethoden für Azulen-Derivate und den Mängeln, die besonders der einfachen Diazo-essigester-Methode anhaften, um zu in bestimmter Weise substituierten Azulenen zu gelangen, wird eine allgemein brauchbare Azulen-Synthese, bestehend in der Angliederung eines 5-Ringes an einen 7-Ring in Erwägung gezogen.

3. Ausgehend von Cycloheptanon wurde durch Kondensation mit Oxalester und hierauf mit Chlorpropionester nach Verseifen die Cycloheptanon-(2)-propionsäure-(1) dargestellt. Es wurde dann versucht, diese Säure in ihr Cyanhydrin überzuführen, mit der Absicht, durch Wasserabspaltung das ungesättigte Nitril, und durch weitere Umwandlung die Cycloheptan-propionsäure-(1)-carbonsäure-(2) und schliesslich durch Cyclisation usw. ein Azulen-Derivat zu erhalten. Die Verseifung des spärlich gebildeten Cyanhydrins der Cycloheptanon-(2)-propionsäure-(1) erwies sich aber als undurchführbar. Es wurden Bestimmungen der Dissoziationskonstanten des Cyanhydrins durchgeführt, welche zeigten, dass infolge der ungünstigen Lage des Keton-Cyanhydrin-Gleichgewichtes dieser Weg präparativ nicht gangbar ist.

4. Es wurden das 2-Aethyl- und das 2-n-Propyl-azulen auf folgendem neuen Wege dargestellt: Cycloheptanon wurde durch Kondensation mit Oxalester, CO-Abspaltung und anschliessende Kondensation mit Bromessigester in die Cycloheptanon-(2)-essigsäure-(1) bzw. deren Ester übergeführt. Aus diesem Ester wurde dann durch Umsetzung mit Bromessigester und Zink nach *Reformatsky* über das zum grösseren Teil gebildete Lacton des entstehenden Oxy-disäure-Esters durch Verseifen die Cyclo-heptyliden-diessigsäure-(1,2) und nach katalytischer Hydrierung daraus Cycloheptan-diessigsäure-(1,2) erhalten. Diese Säure liess sich leicht zum Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) cyclisieren. Aus diesem Keton wurden dann durch Umsetzung nach *Grignard* mit Aethyl-magnesiumjodid bzw. n-Propyl-magnesiumbromid, Wasserabspaltung und Dehydrierung über Palladium-Kohle die entsprechenden, in 2-Stellung substituierten Azulene erhalten.

5. 1,2,3-Trimethyl-azulen und 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure. Ausgehend von Acetophenon und α -Brompropion-säure-äthylester wurde durch Umsetzung nach *Reformatsky* die α , β -Dimethyl-zimtsäure und daraus nach katalytischer Hydrierung und Behandlung mit Thionylchlorid das α , β -Dimethyl-dihydro-zimtsäure-chlorid hergestellt. Ringschluss desselben mit Aluminiumchlorid ergab das 2,3-Dimethyl-indanon-(1). Durch Umsetzung des letzteren mit Methyl-magnesiumjodid, Wasserabspaltung und Hydrierung des 1,2,3-Trimethyl-indans wurde das 1,2,3-Trimethyl-indan erhalten. Die bekannte Anlagerung von Diazo-essigester, Verseifung und Dehydrierung der Säuren lieferte daraus ein Azulen-Gemisch, aus welchem sowohl 1,2,3-Trimethyl-azulen als auch 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure abgetrennt und charakterisiert werden konnten.

6. Azulen-6-carbonsäure. Durch Anlagerung von Diazo-essigester an Indan und direkte Dehydrierung des gebildeten Esters mit Palladiumkohle und anschliessende Verseifung konnten geringe Mengen grüne Kristalle bildende Azulen-6-carbonsäure isoliert und deren Spektren vermessen werden.